

Resumen

En este proyecto se ha estudiado la factibilidad de la implementación de la tecnología de membranas para el tratamiento de efluentes salinos generados en una industria de producción de colorantes. Concretamente se han estudiado dos procesos novedosos como son la electrodiálisis con membranas bipolares (EDMB) y la selectrodiálisis (SED). Por un lado, la EDMB permite obtener ácidos y bases a partir de las sales presentes en la corriente a tratar. Por otro lado, la SED permite separar iones monovalentes de divalentes presentes en el efluente salino.

En el caso de EDMB se ha estudiado su implementación para la desconcentración de un efluente salino desde un punto de vista técnico y económico. Para ello se ha analizado el efecto de la concentración inicial de iones en los compartimentos de ácido y base, así como el efecto de utilizar en el sistema como disoluciones iniciales las obtenidas en un experimento anterior. Por otro lado se ha estudiado el comportamiento de dos tipos de membranas. Para SED se ha analizado únicamente el comportamiento de las dos membranas, análogamente a los realizado para EDMB.

Para realizar los experimentos se ha empleado un módulo de electrodiálisis (ED). Las muestras se han analizado mediante cromatografía iónica. Adicionalmente, la realización de los experimentos con muestras reales ha requerido el estudio de los tratamientos previos requeridos para reducir el contenido de Ca^{2+} y Mg^{2+} por debajo de las 5 partes por millón (ppm). Por otro lado, se ha requerido caracterizar la muestra utilizada en SED.

En EDMB, se ha observado que los mejores resultados se obtuvieron con una concentración inicial de HCl y NaOH de 0,05 M para los compartimentos de ácido y base respectivamente, alcanzando unas concentraciones máximas de 1,84 M para NaOH, 1,63 M para HCl y 1,54 M H_2SO_4 . En los 3 experimentos de EDMB realizados hasta la desalinización total de la sal, se han alcanzado unas concentraciones de 0,018 M y 0,070 M para Na_2SO_4 y NaCl, respectivamente. En los experimentos de EDMB se ha obtenido un consumo medio de 7,6 kWh/kg.

Para SED, se han conseguido una pureza media de 93 % para iones divalentes en el producto y de 95 % para Cl^- en la salmuera, alcanzando un porcentaje de desconcentración en la muestra superior al 85 %, excepto para SO_4^{2-} . En este caso, el consumo medio obtenido ha sido 7,5 kWh/kg.

Sumario

RESUMEN	1
SUMARIO	3
1. GLOSARIO	7
2. PREFACIO	9
2.1. Origen del proyecto	9
2.2. Motivación	9
3. INTRODUCCIÓN	11
3.1. Objetivos del proyecto	11
3.2. Alcance del proyecto	11
4. ESTADO DEL ARTE	13
4.1. Membranas de intercambio iónico	14
4.1.1. Características de las membranas de intercambio iónico	15
4.1.2. Membranas bipolares	18
4.2. Electrodiálisis.....	19
4.2.1. Aplicaciones de la ED	20
4.2.2. Parámetros en el diseño de un proceso de ED.....	23
4.2.3. Configuración de los módulos de ED	26
4.3. Selectrodiálisis.....	27
4.3.1. Configuración de módulos de SED	28
4.3.2. Aplicaciones de la SED.....	28
4.4. Electrodiálisis con membranas bipolares	29
4.4.1. Configuración de módulos de EDMB	30
4.4.2. Aplicaciones de la EDMB.....	31
5. PLANIFICACIÓN EXPERIMENTAL	35
5.1. Diagrama de proceso	36
5.2. Pretratamientos	38
5.2.1. Eliminación de COD.....	38
5.2.2. Disminución de la dureza del agua	39
5.3. Experimentos en planta piloto escala laboratorio.....	42
5.3.1. Celda de ED.....	44
5.3.2. Configuración EDMB	46
5.3.3. Configuración SED	46
5.4. Software de control.....	47

5.5. Procedimiento experimental en la planta piloto	49
5.5.1. Puesta en marcha.....	49
5.5.2. Parada de la planta.....	50
5.6. Análisis de las muestras	50
5.6.1. Preparación de las muestras	51
5.6.2. Obtención de resultados	53
5.6.3. Análisis de tiosulfatos en las muestras de SED	55
5.7. Planificación de experimentos	56
5.7.1. Experimentos de EDMB.....	56
5.7.2. Experimentos de SED.....	57
6. RESULTADOS	59
6.1. Caracterización de la muestra de tiosulfatos	59
6.1.1. Determinación de cloruros	59
6.1.2. Determinación de tiosulfatos.....	60
6.1.3. Determinación de sulfatos.....	61
6.2. Experimentos EDMB	62
6.2.1. Determinación de las mejores concentraciones iniciales	62
6.2.2. Recirculación de las disoluciones de ácido y base al sistema	66
6.2.3. Comparación de las dos membranas utilizadas.....	69
6.2.4. Desconcentración del efluente salino.....	71
6.3. Experimentos de SED.....	72
6.3.1. Análisis de las tendencias observadas	72
6.3.2. Comparación de las dos membranas utilizadas.....	74
6.3.3. Desconcentración del efluente salino.....	76
6.4. Consumos y rendimientos	76
6.4.1. EDMB	77
6.4.2. SED	79
7. ANÁLISIS ECONÓMICO DEL PROYECTO	81
7.1. Costes de material	81
7.2. Costes de equipos	81
7.3. Coste de reactivos	82
7.4. Costes de suministros.....	83
7.5. Costes de personal.....	83
7.6. Coste del proyecto	84
8. PLANIFICACIÓN DEL PROYECTO	85
9. ANÁLISIS DEL IMPACTO AMBIENTAL Y BUENAS PRÁCTICAS DE	

LABORATORIO	87
9.1. Gestión de los residuos generados.....	87
9.2. Impacto por emisiones	88
9.3. Impacto a escala industrial.....	88
CONCLUSIONES	91
PROPUESTA DE CONTINUIDAD	93
AGRADECIMIENTOS	95
BIBLIOGRAFÍA	97

1. Glosario

A: circuito de ácido

AAS: espectrometría de absorción atómica

AMB: área metropolitana de Barcelona

B: circuito de base

COD: carbono orgánico disuelto

DD: difusión por diálisis

E: circuito de electrodo

ED: electrodiálisis

EDMB: electrodiálisis con membranas bipolares

F: número de Faraday

I: intensidad

MB: membrana bipolar

MIA: membrana de intercambio aniónico

MIC: membrana de intercambio catiónico

MSAM: membrana selectiva aniones monovalentes

MSCM: membrana selectiva catiónica monovalente

NET: negro de ericromo T

NF: nanofiltración

OI: ósmosis inversa

OPEX: *operational expense costs*

S: circuito de sal

SED: selectrodiálisis

Δm : incremento de masa

Δn : incremento de moles

Compuestos químicos

AgCl: cloruro de plata

AgNO₃: nitrato de plata

BaSO₄: sulfato de bario

CaCO₃: carbonato de calcio

CaSO₄: sulfatos de calcio

EDTA: ácido etilendiaminotetraacético

HCl: ácido clorhídrico

HPO_4^{2-} : ion hidrogenofosfato

H_2SO_4 : ácido sulfúrico

HX: ácido genérico

KI: yoduro de potasio

KIO_3 : yodato de potasio

MOH: base

MX: sal genérica

NaOH: hidróxido de sodio

NH_3 : amoníaco

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: tiosulfato de sodio

Na_2SO_4 : sulfato de sodio

NaCl: cloruro de sodio

2. Prefacio

2.1. Origen del proyecto

El presente proyecto como trabajo de fin de máster se engloba dentro del proyecto de investigación que lleva a cabo el departamento de Ingeniería Química de Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Barcelona con el título “Valorización de sub-productos de efluentes industriales: integración de tecnologías de membranas en las etapas de separación, concentración y purificación (Waste2Product)”, con referencia CTM2014-57302-R y financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad.

2.2. Motivación

En el presente proyecto se estudia la tecnología de membranas para el tratamiento de efluentes industriales contaminantes. Concretamente se estudian dos procesos novedosos como son la EDMB y la SED, los cuales se pueden incluir dentro de las tecnologías limpias. Así, el desarrollo de estos procesos es clave para implementar este tipo de procesos en la industria, minimizando los impactos medioambientales que generan las mismas.

Por otro lado, debido a que además de la desconcentración de efluentes contaminantes la EDMB permite la obtención de ácidos y bases reutilizables en el mismo proceso, permite incluir este proceso dentro de los procesos de economía circular [1], [2].

La economía circular se basa en cerrar el ciclo de vida de productos mediante su reciclado o reutilización, evitando la generación de residuos, incrementando la sostenibilidad de los procesos y mejorando la rentabilidad económica de los mismos. Esto incrementa el atractivo de implementar este tipo de procesos en la industria.

3. Introducción

3.1. Objetivos del proyecto

En el objetivo principal de este proyecto es el tratamiento de dos tipos de efluentes contaminantes generados por una industria de fabricación de colorantes. Estos efluentes no pueden ser descargados al medio ambiente directamente debido a su elevada concentración, requiriendo un tratamiento previo. La implementación de los procesos basados en la tecnología de membranas permite la descontaminación de estos efluentes así como su valorización.

Concretamente se emplean un tipo de membranas conocidas como membranas bipolares (MB), las cuales permiten la obtención de los ácidos y las bases, en un proceso conocido como EDMB. Para que la implementación de esta tecnología sea factible económicamente, la producción de ácidos y bases permiten su venta y/o su utilización en el mismo proceso industrial. Estos se generan a partir de la sal del efluente a tratar (muestra salina).

Otro de los objetivos del proyecto ha sido el estudio del proceso de separación de iones monovalentes de divalentes presentes en otra muestra obtenida en el proceso industrial (muestra de tiosulfatos). Este proceso se conoce como SED. Para ello, se ha utilizado un módulo de ED con una configuración diferente, utilizando membranas selectivas a aniones monovalentes (MSAM). El objetivo de esta operación es el fraccionamiento de iones para su posterior utilización en el proceso de EDMB, obteniendo ácidos y bases de elevada pureza.

Tanto en los experimentos de EDMB como de SED se estudiado el proceso con membranas de dos compañías diferentes. El objetivo ha sido observar el comportamiento de las diferentes membranas en el proceso.

Por último, como objetivos complementarios a los mencionados anteriormente, se han estudiado los pretratamientos requeridos para las muestras para su utilización tanto en EDMB como en SED. Por otro lado, se ha caracterizado la muestra de tiosulfatos recogida en la industria de colorantes, la cual se utilizó en experimentos de SED.

3.2. Alcance del proyecto

Este proyecto es una continuación de un estudio preliminar [3], en el cual se estudió tanto el proceso de EDMB como el de SED empleando disoluciones sintéticas. Las conclusiones obtenidas se han utilizado en este proyecto como punto de partida para el estudio de los

procesos de EDMB y SED con disoluciones reales generadas por la industria.

Este proyecto se ha centrado en la utilización de EDMB y SED para el tratamiento de muestras contaminantes reales generadas en la industria. Los experimentos realizados en EDMB se han dirigido a estudiar la factibilidad de implementar esta tecnología en la industria. Paralelamente, se han estudiado membranas de dos casas comerciales. En el caso de la SED, únicamente se ha estudiado el comportamiento de las dos membranas.

En este proyecto también se ha incluido el estudio de los pretratamientos requeridos para ambas muestras antes de entrar al módulo de ED. Esto se ha realizado porque es un paso imprescindible para la utilización de las muestras tanto en EDMB como en SED. Adicionalmente, se ha requerido la caracterización de la muestra utilizada en SED.

4. Estado del arte

La protección medioambiental y las restricciones impuestas a las industrias en emisiones contaminantes se han incrementado en los últimos años. Así, nuevas tecnologías han aparecido con el objetivo de minimizar el impacto ambiental de las industrias mediante el tratamiento de los residuos y se ha tratado de revalorizar estos residuos para hacer factible su implementación en la industria.

El incremento de la población mundial, y con ello el incremento de las actividades industriales y agrícolas, han propiciado el incremento de la demanda de agua potable. Se calcula que el consumo de agua para uso agrícola y para uso industrial representa un 70% y un 19% respectivamente del consumo total de agua [4].

Debido a la escasez de agua dulce (un 97% del agua en la tierra corresponde al agua de los océanos, la cual contiene una salinidad superior a 35000 partes por millón (ppm) [5]), se han desarrollado nuevas tecnologías para la desalinización de agua del mar para su conversión en agua potable. Se estima que al finalizar 2016 la producción de agua desalada supere los 38billones m³/año, doblando la cantidad producida en 2008 [6]. La tecnología más utilizada para la obtención de agua desalada es la ósmosis inversa (OI) debido a las mejoras introducidas en las membranas, así como en el proceso en sí mismo (sistemas de recuperación de energía y pretratamientos) [7].

Sin embargo, esta tecnología presenta inconvenientes, sobre todo desde el punto de vista medioambiental. El principal problema es el efluente salino obtenido en el proceso de OI, el cual representa un 50% del volumen de agua tratada [7]. La descarga de efluentes con elevado contenido salino al medio afecta negativamente al ecosistema donde se realiza la descarga. El principal problema de estos efluentes es que presentan una mayor densidad que el agua donde son vertidos, tendiendo a irse al fondo, formando una capa con elevada concentración de sal que afecta negativamente. Otro de los problemas es el coste requerido para el bombeo de este gran volumen de efluente residual, lo que incrementa los *operational expense cost* (OPEX).

Para minimizar el impacto medioambiental de efluentes salinos, actualmente se están investigando nuevas tecnologías con el objetivo de recuperar estos efluentes, concretamente la tecnología de membranas. Esto se traduce en una reducción del coste de tratamiento de los efluentes y el cumplimiento con las regulaciones medioambientales, permitiendo la descarga al medio [8].

Se pueden encontrar básicamente dos alternativas para el tratamiento de este tipo de efluentes industriales. Los tratamientos térmicos, como evaporación y destilación, o la

tecnología de membranas. Los tratamientos térmicos para la desalación de agua están siendo sustituidos por la tecnología de membranas debido a que esta presenta ciertas ventajas como el no requerimiento de químicos, que el proceso se puede realizar en una sola etapa, el menor volumen de residuos obtenido, entre otras [5].

4.1. Membranas de intercambio iónico

Durante los últimos 50 años, los avances realizados en membranas de intercambio iónico han posibilitado su aplicación en procesos industriales para la separación y concentración de iones. En la Figura 1 se pueden observar algunos de los avances más importantes en el campo de las membranas de intercambio iónico.

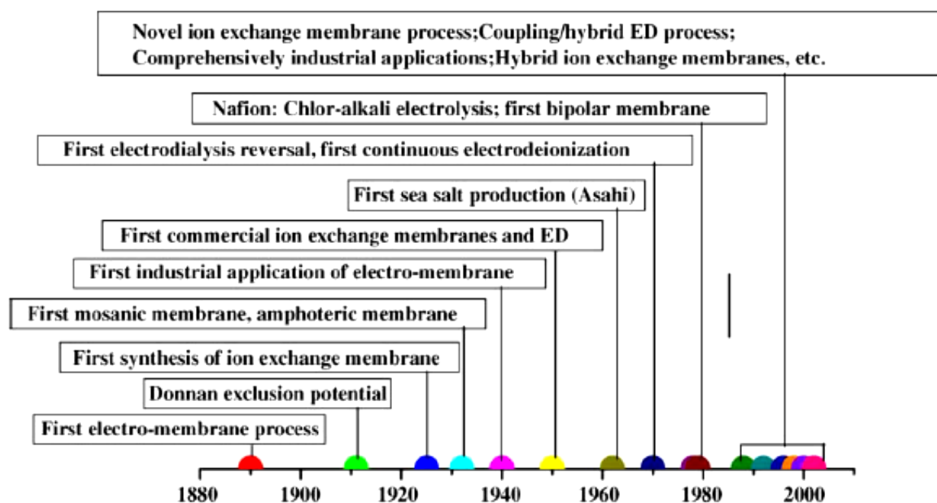


Figura 1: desarrollo de membranas de intercambio iónico [9]

Una de las primeras aplicaciones industriales de este tipo de membranas se produjo en 1961 en la producción de sal de mesa a partir de agua de mar mediante membranas permeoselectivas a iones monovalentes. Posteriormente, la empresa Dupont® desarrolló una membrana de intercambio catiónico basada en politetrafluoroetilenosulfonado conocida como Nafion® [9], la cual fue implementada exitosamente en la industria cloro álcali. Esto ha permitido sustituir las celdas de mercurio por las celdas de membrana en esta industria.

Actualmente se están desarrollando nuevas membranas de intercambio iónico con propiedades mejoradas como una mejor selectividad, una mayor resistencia térmica y mecánica. Esto ha permitido incrementar el número de aplicaciones de esta tecnología. Actualmente, se utilizan ampliamente en la industria farmacéutica y alimentaria, así como en la producción de compuestos de química básica [9].

4.1.1. Características de las membranas de intercambio iónico

Las características que determinan las propiedades de las membranas de intercambio iónico son la densidad de la matriz polimérica, el carácter hidrofílico e hidrofóbico de la matriz, el tipo y cantidad de grupos funcionales fijados en la matriz o la morfología de la membrana [10].

La matriz de las membranas de intercambio iónico está formada por cadenas poliméricas entrelazadas formando una red. Entre las cadenas se forman huecos que permiten el paso de iones. Los grupos cargados quedan fijados en las cadenas, y según sea su carga, permitirán o impedirán el paso de iones con determinada carga.

Las membranas de intercambio iónico se clasifican según diversas propiedades. En base a su naturaleza se pueden distinguir entre membranas catiónicas y aniónicas.

- Membranas de intercambio catiónicas (MIC): contienen grupos cargados negativamente fijados a la matriz, como sulfatos, sulfitos, carboxilos o fosfatos. Esto permite el paso de iones de carga positiva (cationes), llamados contra-iones, impidiendo el paso de iones con carga negativa (aniones), llamados co-iones.
- Membranas de intercambio aniónicas (MIA): la matriz de la membrana contiene grupos cargados positivamente, como grupos amino primarios, secundarios, terciarios o cuaternarios. Estas membranas permiten el paso de aniones impidiendo el paso de cationes.

En la Figura 2 se observa el comportamiento de cada tipo de membrana al paso de cationes y aniones.

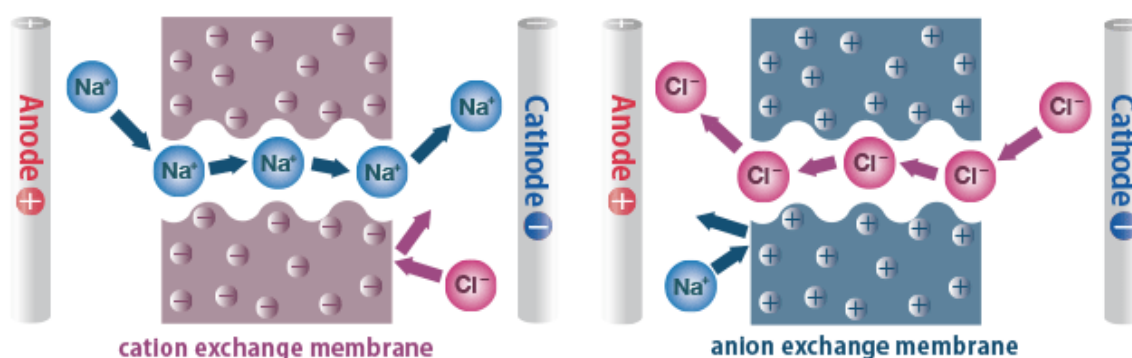


Figura 2: comportamiento a aniones y cationes de MIC (izquierda) y MIA (derecha)

Como se observa en la Figura 2, las MIC permiten el paso de cationes y las MIA permiten el paso de aniones, impidiendo el paso de aniones y cationes, respectivamente.

A parte de esta clasificación, las membranas de intercambio iónico se pueden clasificar según el grado de disociación de los grupos cargados presentes en la matriz. Así, se pueden encontrar membranas de tipo:

- Ácidas fuertes: contienen grupos sulfónico en la matriz.
- Ácidas débiles: contienen grupos carboxílico en la matriz.
- Básicas fuertes: contiene aminas cuaternarias en la matriz.
- Básicas débiles: contiene aminas terciarias en la matriz.

En función de su microestructura, se pueden diferenciar entre membranas homogéneas o heterogéneas.

- Homogéneas: los grupos cargados están uniformemente distribuidos en la matriz de la membrana. Este tipo de membranas se preparan mediante introducción directa de los grupos funcionales en la matriz polimérica. La síntesis de membranas homogéneas se puede realizar a partir de un monómero que contenga los grupos funcionales, a partir de un polímero en film, introduciendo los grupos funcionales directamente con el monómero, introduciendo el monómero no funcionalizado, seguido de una reacción de funcionalización, o a partir de la introducción de los grupos funcionales en un polímero o mezcla de polímeros, seguido de la disolución del polímero y su introducción en el polímero en film que forma la membrana [9].
- Heterogéneas: se obtienen matrices donde los grupos funcionales están agrupados y por lo tanto no quedan uniformemente distribuidos en toda la matriz. Este tipo de membranas se prepara mediante la mezcla de la resina de intercambio iónico en forma de polvo con el polímero que formará la matriz. Para su síntesis, se requiere aplicar presión a elevada temperatura [9].

En la Figura 3 se puede observar la estructura de una membrana de intercambio iónico homogénea y heterogénea, respectivamente.

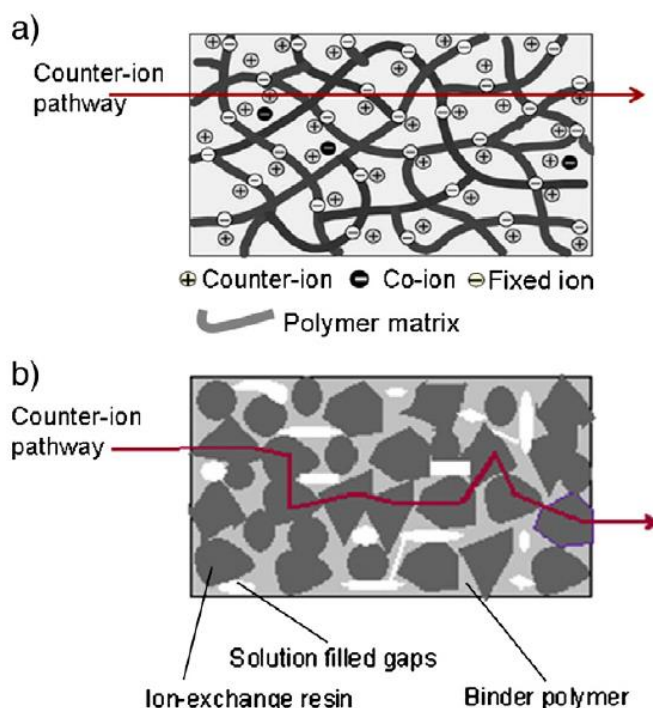


Figura 3: a) resina de intercambio catiónico homogénea, b) resina de intercambio aniónico heterogénea [10]

En la Figura 3 se observa el paso de los contra-iones a través de la membrana (línea roja). En el caso de las membranas heterogéneas, el mayor recorrido de los contra-iones proporciona una mayor resistencia eléctrica que en el caso de las homogéneas. Por el contrario, las membranas heterogéneas presentan una menor permselectividad debido a la mayor fracción de huecos en el interior de la membrana [10]. La permselectividad describe el grado con el que la membrana deja pasar los contra-iones e impide el paso de los co-iones, es decir, relaciona el transporte de contra-iones con el transporte total de iones en la membrana.

La separación de iones en las membranas de intercambio iónico se produce debido a la repulsión electrostática conocida como exclusión de Donnan. Este fenómeno se puede definir como la reducción de la presencia de iones móviles dentro de la membrana de intercambio iónico debido a la presencia de iones fijos en la matriz con la misma carga que los iones móviles.

Por otro lado, cabe destacar que existe un compromiso entre la selectividad de la membrana, es decir, el grado de separación obtenido, con la resistencia de la membrana. Estas dos propiedades vienen dadas por las características de la matriz polimérica. La selectividad viene determinada por la cantidad de grupos cargados y su distribución. Por otro lado, la resistencia al paso de iones viene determinada por la densidad de la matriz. El incremento en la cantidad de grupos cargados permite obtener mejor selectividad. Esto hace que la distancia media

entre las cadenas sea mayor debido a la repulsión de los grupos cargados (ya que tienen el mismo signo). Pero, si las distancias entre cadenas son demasiado grandes, se pueden crear huecos que no estén afectados por los grupos funcionales, siendo un volumen no efectivo, lo que hace disminuir la selectividad. Para disminuir la resistencia al paso de iones se debe disminuir la densidad de cadenas poliméricas en la membranas, o incrementar la densidad de carga [11]. Esto puede generar un volumen no efectivo en el interior de la matriz de la membrana, como se ha comentado anteriormente.

4.1.2. Membranas bipolares

Las MB son un tipo de membranas de intercambio iónico compuesta por una capa selectiva catiónica y una capa selectiva aniónica. Este tipo de membranas permiten generar H^+ y OH^- mediante la disociación del agua.

Para este proceso, en la región de contacto o de transición entre la MIC y la MIA de la MB es donde se produce la reacción catalítica de disociación (Figura 4).

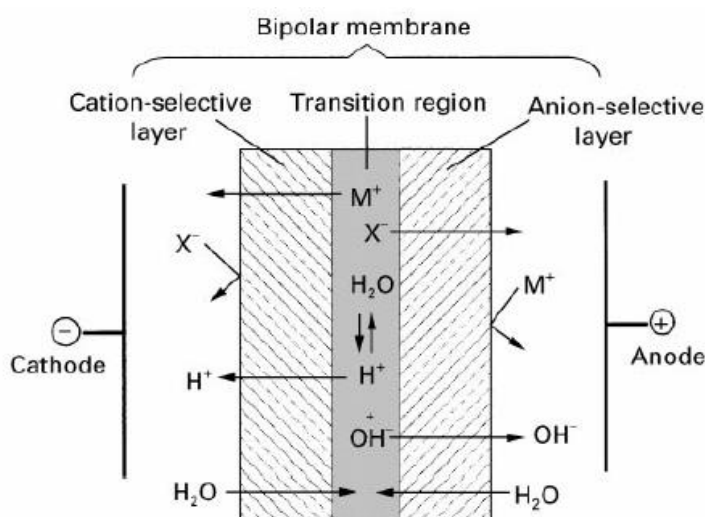


Figura 4: disociación de moléculas de agua en la región intermedia de la MB [12]

Como se observa en la Figura 4, la capa intermedia de la MB está formada por una capa selectiva catiónica, una aniónica, y una región intermedia catalítica donde se produce la disociación del agua.

Se han realizado diversos estudios sobre la composición de la región intermedia que permita obtener unas mejores propiedades de la MB. Se han estudiado el uso de macromoléculas como polietilenglicol, sérum de albúmina bovino (BSA), poliamidoamina PAMAM¹ y acetato

¹ PAMAM: conocido con el nombre comercial Starbust. Es la clase más común de dendrímeros. formado por subunidades repetitivas amino y amida funcionales ramificadas.

de polivinilo entre otros para la formación de esta región catalítica intermedia. Analizando las curvas de densidad de corriente frente a voltaje para los diferentes materiales, se ha encontrado que las MB con región intermedia de PEG proporcionan unos mejores resultados [9].

4.2. Electrodiálisis

La ED es un proceso de separación de iones en el cual los electrolitos de una solución son transferidos a través de membranas a otra solución utilizando una diferencia de potencial eléctrico como fuerza impulsora. La ED se puede utilizar para separar los electrolitos de una solución de los no electrolitos, la concentración o desconcentración de electrolitos en disoluciones y el intercambio de iones entre las diferentes soluciones [11]. La utilización de las membranas descritas en el apartado 4.1, permite realizar estas separaciones debido a la permselectividad a ciertos iones de las membranas utilizadas.

La diferencia de potencial requerida para la ED se obtiene mediante dos electrodos situados en los extremos de las membranas. Esto genera que los iones cargados positivamente presentes en la disolución vayan hacia el cátodo mientras que los iones cargados negativamente vayan hacia el ánodo. La presencia de las membranas de intercambio iónico entre los electrodos la separación.

En la Figura 5 se muestra un módulo de ED para la desalinización de una corriente de agua salada.

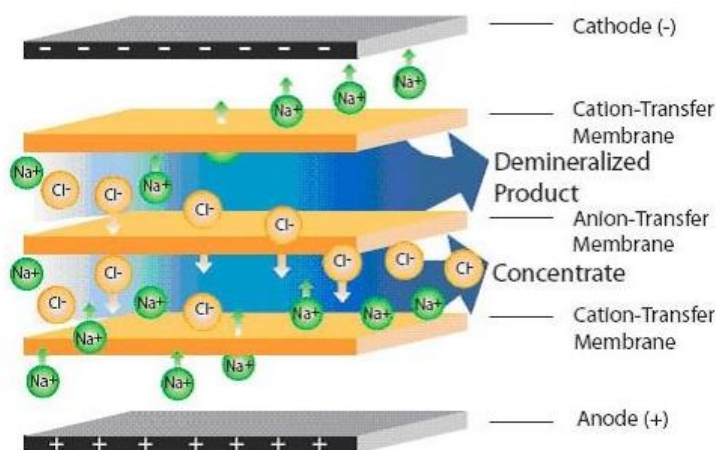


Figura 5: proceso de ED para la desalinización de agua

La presencia de MIA y MIC dispuestas de forma alterna permite la separación de los iones presentes en la corriente de entrada. En este caso, la corriente de alimento contiene mayoritariamente Na^+ y Cl^- , los cuales son eliminados mediante las MIC y MIA,

respectivamente, situadas a ambos lados del compartimento de alimentación de la disolución.

Con este proceso se obtienen tres corrientes, el producto que es agua desalada, el concentrado o salmuera, que es una corriente con elevada salinidad, y el agua de limpieza en los electrodos, formado por los iones que atraviesan la última membrana catiónica y entran en contacto con la disolución del electrodo.

Entre las membranas de intercambio iónico se sitúan los espaciadores, los cuales distribuyen el fluido en el compartimento y separan físicamente las membranas (tal y como se explicará más adelante).

4.2.1. Aplicaciones de la ED

La ED es una tecnología que se lleva utilizando más de 50 años en la producción de agua potable a partir de salmueras. Actualmente, la ED se utiliza para el tratamiento de efluentes residuales industriales y/o la obtención de agua de calidad para los procesos industriales, mediante la combinación con membranas de intercambio iónico y membranas bipolares [10].

Algunas de las aplicaciones más importantes de ED se muestran en la Tabla 1:

Tabla 1: principales aplicaciones industriales de la ED [10]

Aplicación industrial	Estado de aplicación	Limitaciones	Problemas
Desalinización de salmueras	Comercial	Coste proceso	Coste
Agua de alimentación para procesos y calderas	Comercial	Calidad de agua obtenida y costes de proceso	Coste
Tratamiento de aguas residuales	Comercial	Propiedades de las membrana	<i>Fouling</i>
Desmineralización de productos alimenticios	Comercial, planta piloto	Selectividad de las membranas	<i>Fouling</i>
Producción de sal de mesa	Comercial	Coste del proceso	<i>Fouling</i>

Como se observa en la Tabla 1, uno de los problemas de la ED es la aparición de *fouling* en las membranas. El *fouling* es uno de los aspectos que más afectan al desarrollo de los proceso de membranas en general. Se describe como la deposición de partículas (como partículas coloidales, materia orgánica o microorganismos) en la superficie de la membrana, lo que hace disminuir el flujo a través de la misma y la calidad del producto.

Las investigaciones en esta operación de separación llevadas a cabo los últimos años han permitido mejorar la tecnología obteniendo nuevas aplicaciones, como la recuperación de ácidos y bases de los efluentes del proceso industrial mediante difusión por diálisis (DD) [13],

la producción de agua ultrapura mediante la electrodeionización continua, la desalinización de agua y eliminación de minerales mediante deionización capacitiva, la generación de energía mediante la electrodiálisis inversa [10], y por último la tecnología en la que se centra este trabajo, la obtención de ácidos y bases a partir de sus sales mediante MB.

Tabla 2: aplicaciones de procesos provenientes de modificaciones de la ED [10]

Proceso	Aplicaciones relevantes
ED	Desalinización de agua y pre-concentración
<i>Difusión por diálisis</i>	Recuperación de ácidos y bases de efluentes industriales
<i>Diálisis Donnan</i>	Ablandamiento de agua e intercambio de iones
EDMB	Producción de ácidos y bases a partir de sus sales
Electrodeionización continua	Producción de agua ultrapura
Deionización capacitiva	Desalinización de agua y ablandamiento
ED inversa	Generación de energía electrodialítica

Las aplicaciones de esta tecnología son diversas, aunque aplicaciones como la deionización capacitiva y la ED inversa están todavía en fase de desarrollo. Una de las aplicaciones más común de la ED es el tratamiento de agua con elevada salinidad, ya sea de océanos o de efluentes industriales.

Los tratamientos térmicos fueron los primeros sistemas introducidos para la desalación de agua. Algunos de estos sistemas utilizados industrialmente son el *multistage flash*, la destilación multiefecto y la compresión de vapor [5].

Actualmente, los tratamientos térmicos se han ido sustituyendo por las tecnologías de membranas, debido a que estas resultan más factibles económicamente. Actualmente, más del 80% de las plantas desalinizadoras emplean alguna tecnología de membranas [5].

En la Figura 6 se puede observar un esquema del tipo de operación con membranas a utilizar en función de las características de los componentes a separar.

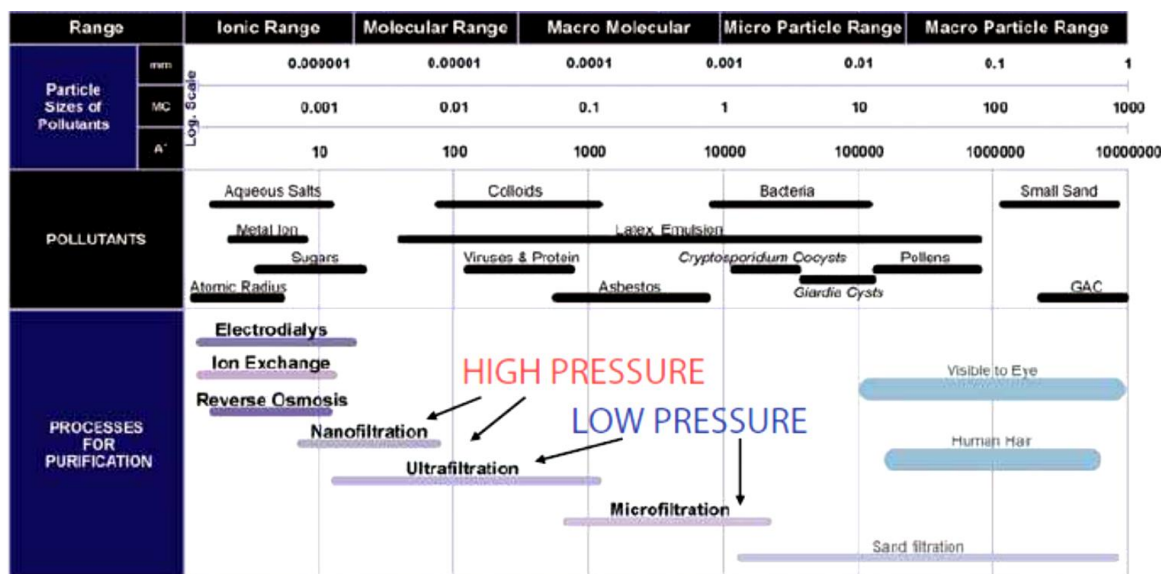


Figura 6: procesos de tratamiento de agua adecuado según el tipo de contaminante a separar [14]

Concretamente, la desalación de agua se trata de la separación de rango iónico. Como se observa en la Figura 6, las alternativas son la OI o la ED.

Actualmente, el uso de la OI está más extendido a nivel industrial (aproximadamente el 90% del agua desalada es producida con esta tecnología [5]). Básicamente, los inconvenientes de utilizar la ED para esta aplicación son la poca rentabilidad económica para obtener agua potable directamente a partir de agua de mar mediante la desalación de la misma, y en el caso de que el agua a tratar contenga microorganismos, la ED no permite su eliminación del agua [14].

No obstante, la ED se utiliza industrialmente en plantas de baja y media capacidad (entre 100 y 20.000 m³/día), para el tratamiento de agua con un contenido de sólidos totales disueltos de entre 1.000 y 5.000 mg/L [1]. Para plantas mayores y concentraciones de sólidos disueltos superiores a 10.000 mg/L, la OI permite obtener una mayor rentabilidad. Algunas de las ventajas de la ED son que permite una elevada recuperación de agua (superior al 95%), las membranas utilizadas tienen una vida útil mayor que en caso de las membranas de OI, y que se puede operar a mayor temperatura [14].

Sin embargo, una de las aplicaciones más importantes de la ED en el campo de la desalación de agua de mar es la integración en procesos de OI [7]. En este caso en concreto, la ED no sustituye a la OI, sino que permite mejorar el proceso globalmente ya que uno de los principales problemas de las plantas de OI es el gran volumen de efluente salino residual generado.

4.2.2. Parámetros en el diseño de un proceso de ED

A la hora de diseñar una operación de ED, se tienen que considerar una serie de parámetros importantes que tienen que ser considerados a la hora de implementar un sistema de ED.

- Densidad de corriente (polarización): al incrementar la densidad de corriente, los iones en disolución atraviesan la membrana en mayor proporción que los que se encuentran en disolución. En condiciones normales la proporción es aproximadamente 1 para contra-iones y 0 para co-iones. Esto genera un incremento de iones en la superficie de la membrana en el lado del concentrado, lo que puede llegar a ocasionar la precipitación de sales. Este efecto se conoce como *scaling*. El *scaling* se produce debido a la formación de cristales debido a las sales inorgánicas presentes (normalmente sales divalentes), como CaCO_3 , CaSO_4 y BaSO_4 . Los cristales formados se depositan en el compartimento del concentrado en la cara de la MIA donde la concentración de cationes es superior debido a la concentración por polarización.

El fenómeno de concentración por polarización se produce cuando en la superficie de la membrana se tiene una concentración mayor que en el seno del fluido debido al sólido retenido. Esto ocasiona un movimiento convectivo del soluto desde la membrana al seno del fluido de alimentación. En este proceso se puede formar una capa en la superficie de la membrana en el lado del permeado, dificultando el paso del permeado [15]. Por el contrario, en el lado del diluido, la concentración de iones disminuye debido a la mayor proporción de iones que atraviesan la membrana, lo que produce una densidad de corriente límite la cual no puede ser superada al incrementar el voltaje debido a la falta de iones en disolución [10]. Este fenómeno se observa en la Figura 7.

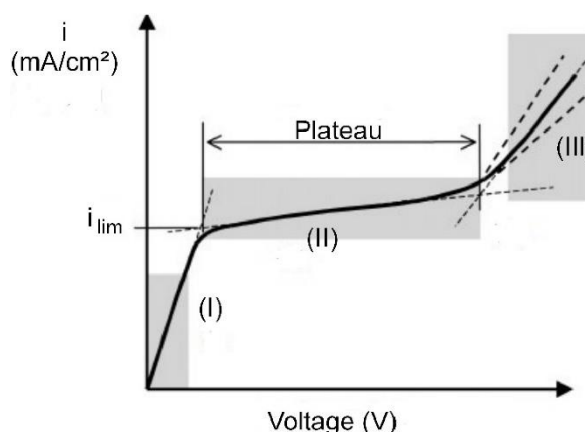


Figura 7: curva de densidad de corriente frente a voltaje en un proceso de ED [16]

En la curva mostrada en la Figura 7 se observan 3 zonas. La primera (I) corresponde

a la zona donde la densidad de corriente incrementa linealmente con el voltaje siguiendo la ley de Ohm. En la zona II se alcanza la densidad de corriente limitante. Se observa que a pesar de incrementar el voltaje, la densidad de corriente se mantiene prácticamente constante. Por último en la zona III se vuelve a incrementar la densidad de corriente con el voltaje aplicado. Este fenómeno se conoce como electroconvección, y se produce debido a la disociación del agua, la cual genera H^+ y OH^- . Esto genera cambios drásticos del pH, tanto en el lado del concentrado como en el del diluido [10].

En sistemas comerciales para el tratamiento de salmueras, se trabaja a un valor de un 70% de la densidad de corriente máxima para evitar estos problemas. La Figura 8 permite determinar la densidad de corriente a aplicar dependiendo de la concentración de NaCl en el agua a tratar [17].

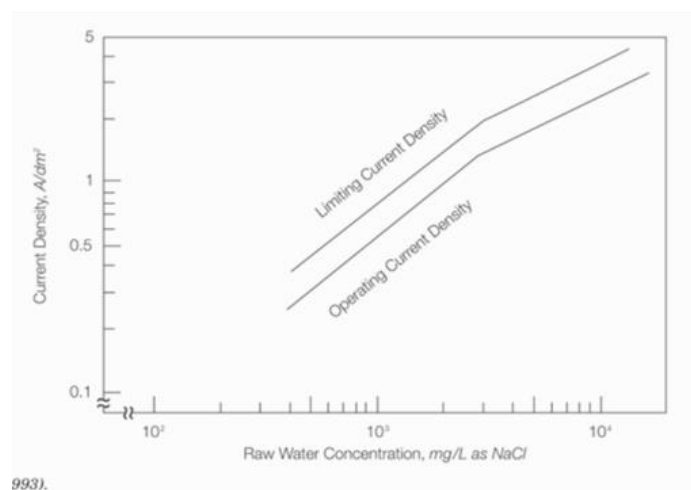


Figura 8: densidad de corriente límite en función de la salinidad del agua [17]

- *Back-diffusion*: ocurre cuando la fuerza impulsora del gradiente de concentración entre el lado del concentrado y del diluido es más importante que la debida a la diferencia de potencial, propiciando que los iones se transporten desde el concentrado al diluido en contra del gradiente de potencial. Esto ocurre cuando el ratio de concentración entre las dos disoluciones es superior al 150:1 [17] o de entre 200:1, 250:1 [18]. Este fenómeno disminuye la recuperación de producto y favorece la polarización debido a la disminución de cantidad y de calidad del agua obtenida.
- Índice de saturación de Langelier (LSI): este índice determina si un agua tiene tendencia o no a formar incrustaciones por la acumulación principalmente de iones Ca^{2+} , sólidos disueltos y bicarbonatos. Se base en la diferencia entre el pH real del agua y entre el pH al cual se producen incrustaciones. Un LSI positivo indica tendencia del agua a la formación de sólidos en las membranas.

Para evitarlo, en ED se puede añadir ácido para disminuir el LSI o realizar un pretratamiento previo del agua de alimentación para disminuir el LSI. El método más utilizado es la acidificación del agua de alimentación, lo que ajusta el pH y evita la precipitación de las sales responsables del *scaling*. Otro método más novedoso es el uso de resinas de intercambio iónico como pretratamiento para la disminución de la dureza del agua, evitando este fenómeno [4]. Por otro lado, se puede emplear un la electrodiálisis inversa para eliminar las sales depositadas en las membranas. Esto se realiza mediante el cambio de polaridad en el módulo de ED [14].

- Pérdida de carga: la pérdida de carga del fluido en el módulo de ED se produce básicamente por la presencia de los espaciadores, el número de unidades repetitivas que forman el módulo y el caudal. Generalmente no supone una gran limitación ya que la ED es un sistema de baja presión, aunque en una aplicación industrial puede limitar el diseño de la etapa.
- Presión diferencial: es la diferencia de potencial requerida entre el diluido y el concentrado en una membrana para evitar el paso de la corriente concentrada a la de diluido. La presión en el lado del diluido debe mantenerse entre 3,4 y 6,9 kPa mayor que en el concentrado para evitar este fenómeno [17].
- Transferencia de agua: es la transferencia de moléculas de agua a través de las membranas. Se produce debido a dos factores. La ósmosis se produce cuando las moléculas de agua pasan de un compartimento de menor salinidad a uno de mayor salinidad. Por otro lado, el fenómeno de electroósmosis se produce debido a la solvatación de iones por moléculas de agua. Esto genera que los dipolos de las moléculas de agua se orienten de una determinada forma (Figura 9).

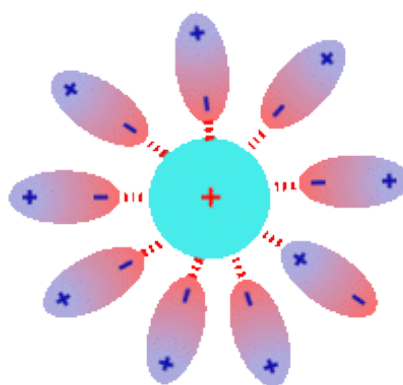


Figura 9: solvatación de catión por moléculas de agua (dipolo) [19]

Esto permite el movimiento de las moléculas de agua a través de las membranas (MIC en este caso), junto con los iones.

4.2.3. Configuración de los módulos de ED

Los módulos de ED o *stacks*, consisten en MIA y MIC, dispuestas de forma alterna, constituyendo una unidad repetitiva, y situadas entre dos electrodos. El módulo puede disponerse de forma horizontal o vertical, y la cantidad de iones eliminados viene determinada por la configuración del módulo. El número de unidades repetitivas requeridas para una determinada aplicación es diferente dependiendo de la pureza requerida en el producto [4].

La configuración más utilizada es la tricompartimental (Figura 10), en la cual se alterna la unidad repetitiva MIC y MIA. En ambos extremos, junto a los electrodos, se sitúan membranas catiónicas.

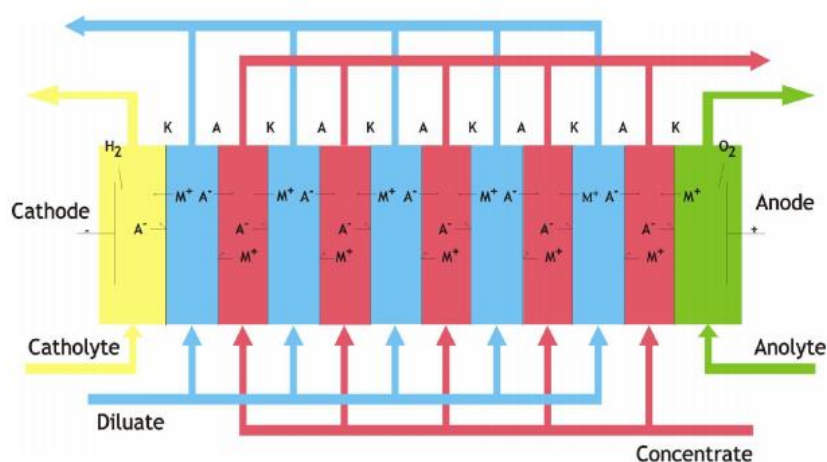


Figura 10: configuración tricompartimental de módulo de ED [20]

Como se observa en la Figura 10, los iones presentes en la corriente de diluido disminuyen debido a las MIC y MIA situadas a ambos lados del compartimento. Por otro lado, la corriente del concentrado recibe esos iones, los cuales no abandonan el compartimento del concentrado debido a que la siguiente membrana no permite su paso, con lo que la corriente se concentra en iones.

Entre las membranas se sitúan los espaciadores, fabricados de PVC o polietileno, los cuales permiten la separación física de las membranas y promueven la turbulencia del fluido que circula en el compartimento entre ambas membranas.

Dependiendo del diseño de los espaciadores, la distribución del flujo es diferente, obteniendo dos tipos:

- Flujo laminar: en este caso los compartimentos del módulo están ordenados de forma vertical, proporcionando un flujo vertical de fluido en los compartimentos y un tiempo de residencia relativamente corto. Las velocidades de flujo se sitúan entre 2 y 4 cm/s

con una caída de presión entre 0,2 y 0,4 bares [10].

- Flujo tortuoso: los compartimentos están ordenados de forma horizontal. Los espaciadores están diseñados de forma que el fluido realice un recorrido sobre ellos, lo que permite obtener unos tiempos de residencia y una velocidad del fluido mayor (entre 6 y 12 cm/s). Esta configuración genera una pérdida de carga mayor que en el caso del flujo laminar, siendo esta de entre 1 y 2 bares [10].

En la Figura 11 se puede observar un espaciador de flujo laminar y uno de flujo tortuoso.

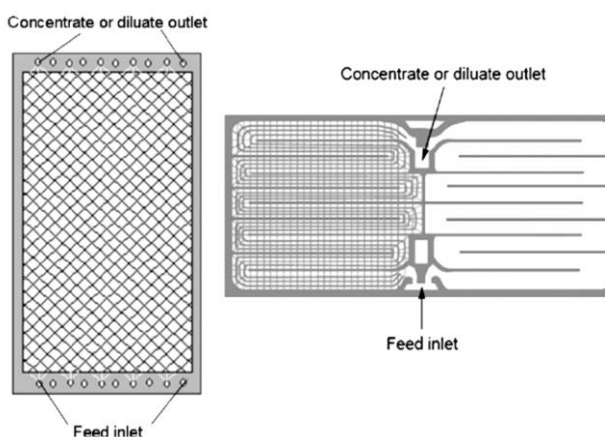


Figura 11: espaciador de flujo laminar (derecha) y tortuoso (izquierda) [10]

Como se observa en la Figura 11, en el caso de la configuración en flujo laminar, el fluido circula verticalmente en el espaciador. Por el contrario, en el caso del diseño en flujo tortuoso, el recorrido del fluido a través de la superficie del *espaciador* incrementa el tiempo de residencia en el compartimento.

4.3. Selectrodiálisis

La SED es un método que permite el fraccionamiento de cationes o aniones monovalentes de divalentes, mediante un tipo de membranas de intercambio iónico llamadas membranas selectivas a iones. En el caso del fraccionamiento de cationes, se utilizan membranas selectivas a cationes monovalentes (MSCM), y en el caso de aniones, membranas selectivas a aniones monovalentes (MSAM).

Cabe destacar que diversos autores han investigado la utilización de la ED para el fraccionamiento de iones, y aunque en membranas estándares de intercambio iónico (MIA y MIC) se observan diferencias en el transporte de iones monovalentes de divalentes a través de ellas, estas diferencias no permiten la separación en la práctica [21]. Así, la utilización de membranas selectivas a iones tiene multitud de aplicaciones industriales en el tratamiento de

efluentes, ya que permite obtener productos de elevada pureza debido a que permiten la separación de iones monovalentes de divalentes.

4.3.1. Configuración de módulos de SED

La configuración habitual para la SED se muestra en la Figura 12. Como se puede observar, la configuración es similar a la ED. Sin embargo, en SED se intercala una MSAM en la unidad repetitiva. La disposición de las membranas en la unidad repetitiva no es permutable en el caso de la separación de aniones, por lo tanto, la configuración mostrada en la Figura 12 es la única configuración posible que permite que la SED funcione correctamente y se produzca el fraccionamiento de aniones [3].

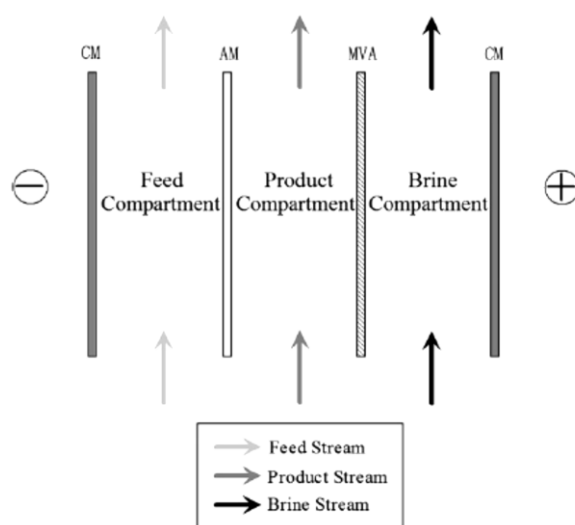


Figura 12: módulo de selectrodialisis [21]

La corriente de alimentación es introducida en el compartimento de “alimentación” de la izquierda. La MIC y la MIA permiten el paso de los cationes y aniones, respectivamente, presentes en la corriente de alimentación. En el compartimento “producto”, se produce la separación de aniones monovalentes de divalentes debido a la MSAM, la cual permite el paso de iones monovalentes, quedando los divalentes retenidos en el compartimento de “salmuera”.

4.3.2. Aplicaciones de la SED

Una de las aplicaciones de esta tecnología es la separación de SO_4^{2-} de Cl^- en el tratamiento de corrientes con elevada salinidad. La SED se puede implementar en conjunto con otras tecnologías como la EDMB para obtener productos valiosos, como ácidos y bases. Un ejemplo es la obtención de H_2SO_4 y HCl de elevada pureza para la revalorización de salmueras industriales [3], [7], [21].

Zhang et al. [21] investigaron este mismo proceso obteniendo una pureza de SO_4^{2-} superior al 85%. Para ello optimizaron las condiciones de pH y densidad de corriente y utilizaron únicamente Cl^- inicialmente en la corriente de producto. Esto concuerda con lo obtenido experimentalmente en un estudio previo [3], donde se realizaron diversos experimentos con diferentes composiciones iniciales en la corriente de producto. Se encontró que los mejores resultados se obtenían al introducir Cl^- únicamente.

En la figura se puede observar el esquema del proceso de separación de iones SO_4^{2-} de Cl^- mediante SED de una mezcla de NaCl y Na_2SO_4 .

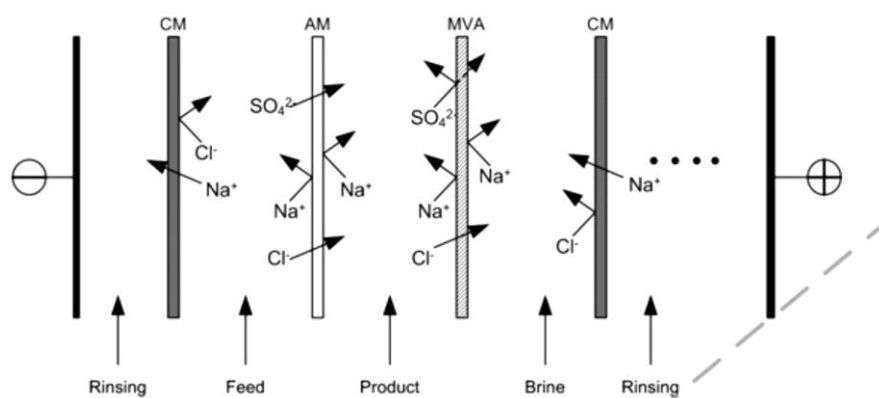


Figura 13: proceso de SED para la separación de iones cloruro y sulfato [21]

Como se puede observar en la Figura 13, la corriente de alimentación se desconcentra debido al paso de Na^+ por la MIC y SO_4^{2-} y Cl^- por la MIA. La presencia de la MVA en el siguiente compartimento, permite el paso de Cl^- . Los SO_4^{2-} quedan retenidos en el compartimento de producto.

En el caso del fraccionamiento de iones con la misma carga, se han realizado diversos estudios utilizando nanofiltración (NF). Ahmadiannamini et al. [22] investigaron la separación de una mezcla de SO_4^{2-} , Cl^- y HPO_4^{2-} , obteniendo un factor de separación de 5,3. Van den Bruggen et al. [23] investigaron la implementación de NF para la separación de moléculas e iones orgánicos, para su aplicación en la industria farmacéutica y alimentaria. Umpuch et al. [24] por su parte, realizaron un estudio sobre la aplicación de la NF en la separación de lactato y glucosa con una disolución de $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ [21].

4.4. Electrodiálisis con membranas bipolares

La implementación de MB en el módulo de ED permite no solo desconcentrar una corriente, sino también obtener ácidos y bases correspondientes a partir de las sales de la corriente de alimento.

Las MB utilizadas consisten en una membrana que contiene una capa catiónica selectiva y una capa aniónica selectiva. Entre ellas se sitúa una región intermedia catalítica que acelera la disociación del agua en presencia de la diferencia de potencial utilizado en la ED, obteniendo protones e iones hidroxilos, como se ha explicado anteriormente.

4.4.1. Configuración de módulos de EDMB

En la Figura 14 se puede observar un módulo de EDMB para la obtención de ácidos y bases a partir de una disolución de una determinada sal.

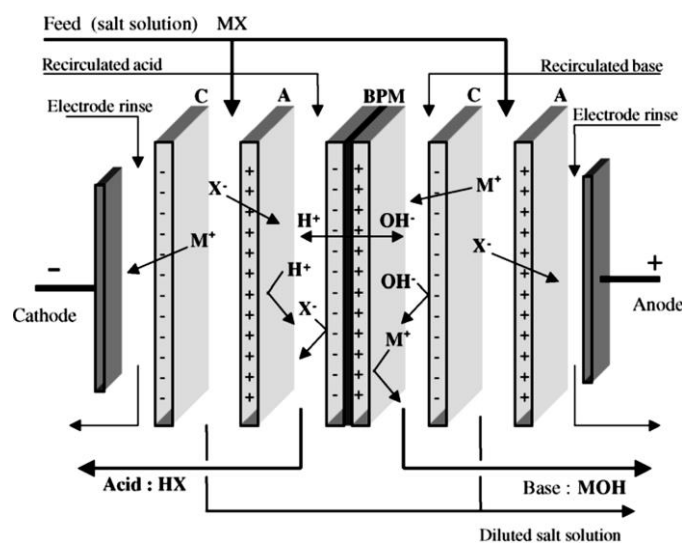


Figura 14: configuración de un módulo de EDMB [9]

La alimentación se introduce en el compartimento correspondiente, entre la MIC y la MIA. Esta corriente está concentrada en la sal "MX". Por otro lado es necesario introducir una cierta cantidad de ácido "HX" y base "MOH" inicialmente, así como una disolución que está en contacto con los electrodos. Normalmente se utiliza una disolución de Na_2SO_4 . Los iones de la sal M^+ y X^- son transferidos a través de las MIA y MIC, respectivamente, desconcentrando la corriente de alimentación. Debido a la presencia de la capa selectiva catiónica de la MB, el ion X^- queda retenido en el compartimento de ácido siguiente, obteniéndose el ácido correspondiente mediante los H^+ liberados por la BM. Por otro lado, la MIC deja pasar los iones M^+ de la sal. Debido a la capa selectiva aniónica de la MB del siguiente compartimento el catión queda retenido, obteniéndose la base correspondiente debido a los iones OH^- liberados por la BM. Así, como producto se obtiene un ácido "HX", una base "MOH", la disolución de los electrodos y una corriente diluida de la disolución de alimentación.

Uno de los factores más importantes a la hora de implementar EDMB es la calidad del agua de alimentación. En el caso del tratamiento de aguas, es necesario controlar la presencia de iones divalentes (Ca^{2+} y Mg^{2+}), ya que si el pH no se controla, pueden aparecer problemas de

scaling [7].

4.4.2. Aplicaciones de la EDMB

Actualmente, a pesar de las ventajas que presenta esta tecnología, la EDMB está en fase de planta piloto o incluso de laboratorio en la mayoría de aplicaciones. La implementación de la EDMB en procesos industriales es todavía poco usual. Sin embargo, se han encontrado aplicaciones de esta tecnología a menor escala en la industria biotecnológica, alimentaria y farmacéutica. Los inconvenientes que todavía presenta esta tecnología son la corta vida útil de las membranas, la mala eficiencia de la corriente y la contaminación del producto obtenido [10].

Algunas de las aplicaciones de EDMB se muestran en la Tabla 3:

Tabla 3: aplicaciones de la EDMB [10]

Aplicación	Estado de desarrollo	Ventajas	Problemas de aplicación
Producción de ácidos y bases a partir de sales	Planta piloto	Bajo consumo de energía, integración de procesos, disminución de costes	Poca estabilidad de las membranas
Recuperación de ácidos de fermentación	Comercial	Integración de procesos, menores costes	Contaminación de producto
Control del pH en procesos químicos	Laboratorio	Menores costes de reactivos y almacenaje de sales	Nula experiencia a escala industrial y costes de proceso
Eliminación de SO ₂ de gases de combustión	Planta piloto	Disminución de la producción de sal	Estabilidad de las membranas
Regeneración de resinas de intercambio iónico	Planta piloto	Disminución de los costes de regeneración de las resinas	Elevados costes de inversión

Como se puede observar en la Tabla 3, únicamente la recuperación de ácidos de un proceso de fermentación está actualmente implementada a nivel industrial. No obstante, la multitud de aplicaciones de EDMB en planta piloto muestran el gran potencial de esta tecnología. A continuación se detallan alguna de las aplicaciones de la EDMB mencionadas en la Tabla 3:

- **Producción de ácidos y bases a partir de sales**

La aplicación más importante de la EDMB es el tratamiento de efluentes industriales con elevadas concentraciones en sales, como por ejemplo, los obtenidos en las plantas de

desalinizadoras de agua mediante OI. Se han realizado diversos estudios basados en esta tecnología [6], [7], [8], [3], [25].

Reig et al. [7] investigaron la implementación de la EDMB para el tratamiento de estos efluentes. Mediante esta tecnología, se pueden obtener ácidos y bases fuertes. El esquema del proceso estudiado se muestra en la Figura 15:

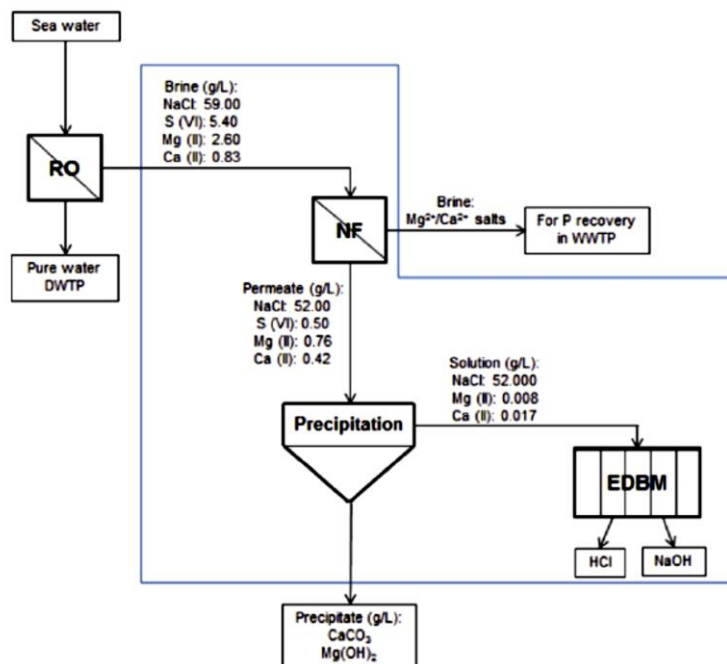


Figura 15: EDMB para la obtención de ácidos y bases fuertes a partir de salmueras de OI [7]

El tratamiento del efluente residual salino obtenido de la planta de OI se introducía en una etapa de NF para eliminar Ca^{2+} y Mg^{2+} . La posterior etapa de precipitación permitía reducir el contenido de estos dos iones. Por último, el proceso de EDMB permitía obtener ácidos y la base fuertes para su uso o venta. En ese trabajo se obtuvieron rendimientos superiores al 70% para HCl y NaOH. Por otro lado, los consumos obtenidos fueron de 2,6 kWh/kg, con una eficiencia de corriente del 77% [7].

Wang et al. [6] por su parte estudiaron la implementación de un sistema híbrido, combinando EDMB con ED con el mismo objetivo. Para la etapa de EDMB, se requiere un determinado contenido de dureza, con lo que implementaron dos etapas previas. La primera etapa consistía en una ED, utilizando membranas selectivas a cationes monovalentes en vez de MIC, alternadas con MIA. Esta etapa permitía tanto disminuir la dureza como concentrar la corriente salina. Para la segunda etapa se utilizó una etapa de intercambio iónico para disminuir la dureza hasta el valor requerido para la posterior etapa de EDMB. La etapa de EDMB permitió obtener los ácidos y la base correspondiente.

Por su parte, Y. Li et al. [25] aplicaron EDMB para el tratamiento de una corriente de agua residual que contenía NH_4Cl , para obtener el respectivo ácido (HCl) y base ($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$).

X. Zhuang et al. [13] estudiaron la aplicación de la EDMB para la recuperación del aluminio y ácidos en un proceso de recubrimiento de ánodo con aluminio. El objetivo era obtener un proceso evitando las descargas de efluentes contaminantes, siendo económicamente factible debido a la recuperación de compuestos valiosos. Para ese proceso, se requerían elevadas cantidades de ácidos, empleados para ablandar la superficie de los ánodos. Esto producía un gran volumen de residuo, el cual además, contenía compuestos de aluminio solubles en la mezcla de ácidos. Para ello, la mezcla de ácidos y compuestos de aluminio se trataban mediante un proceso de difusión por diálisis (DD), el cual permitía recuperar la mayor parte del ácido. Sin embargo, el dializado que correspondía a un efluente con elevada concentración salina, debía ser tratado. Para ello, se implementó un sistema de EDMB (Figura 16) para la recuperación del resto del ácido (HX), así como el aluminio contenido en la corriente residual como cloruro de polialuminio (PAX).

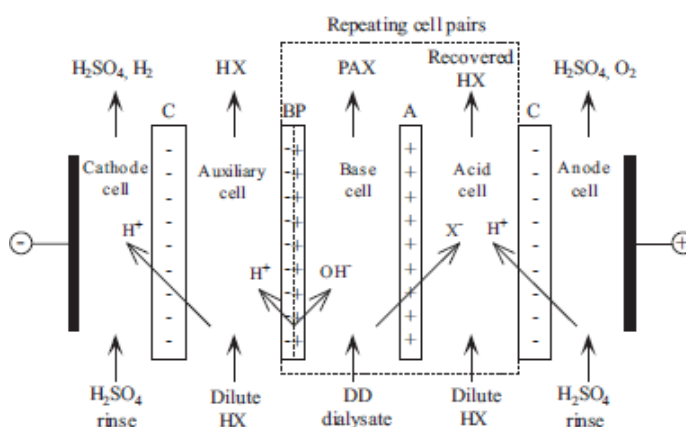


Figura 16: EDMB para la obtención de ácido (HX) y polialuminio (PAX) [13]

- **Recuperación de ácidos de un proceso de fermentación**

Se han encontrado diversas aplicaciones de la EDMB para la producción de ácidos orgánicos [10], [12], [26], [27], [28], [29]. Todos estos trabajos están basados en la conversión de la sal del compuesto de interés obtenida en una etapa previa, en su correspondiente ácido. Otros ejemplos similares son la producción del ácido itacónico o el ácido succínico mediante EDMB [12], [29].

5. Planificación experimental

En este proyecto se ha propuesto el tratamiento de un efluente salino (muestra salina) y un efluente que contiene mayoritariamente sulfatos y tiosulfatos, aunque se desconoce su composición (muestra tiosulfatos). Ambas muestras se han obtenido de diferentes partes de un proceso de producción de colorantes donde se generan estos efluentes residuales.

En la Figura 17 y en la Figura 18 se muestra el esquema del proceso industrial donde se genera la muestra salina y la muestra de tiosulfatos, respectivamente:

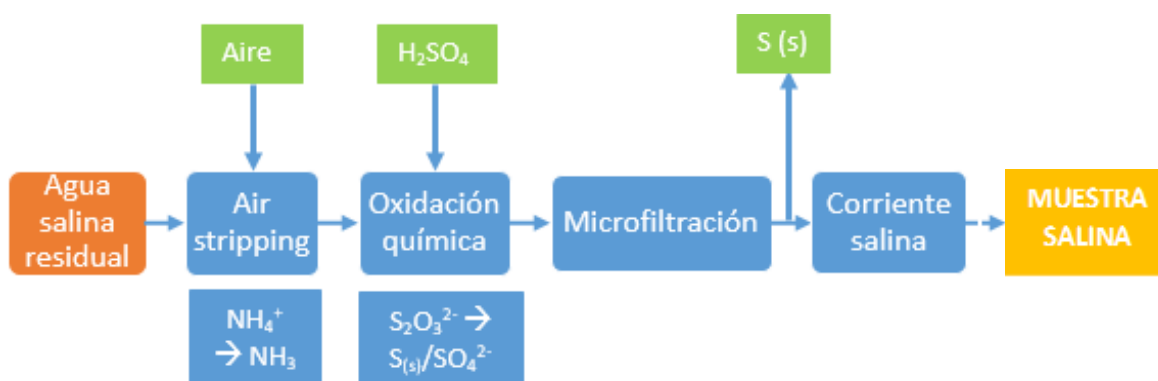


Figura 17: proceso industrial donde se genera la muestra salina

En esta fase del proceso un agua salina residual generada por la industria es tratada con aire para su eliminación en forma de amoníaco. Posteriormente, se añade ácido sulfúrico para conseguir un medio ácido, lo que permite la oxidación y reducción del tiosulfato a azufre y sulfato. La etapa de microfiltración posterior permite eliminar el azufre sólido generado. El efluente generado en el proceso es el que se ha utilizado en este proyecto, el cual se ha denominado muestra salina.

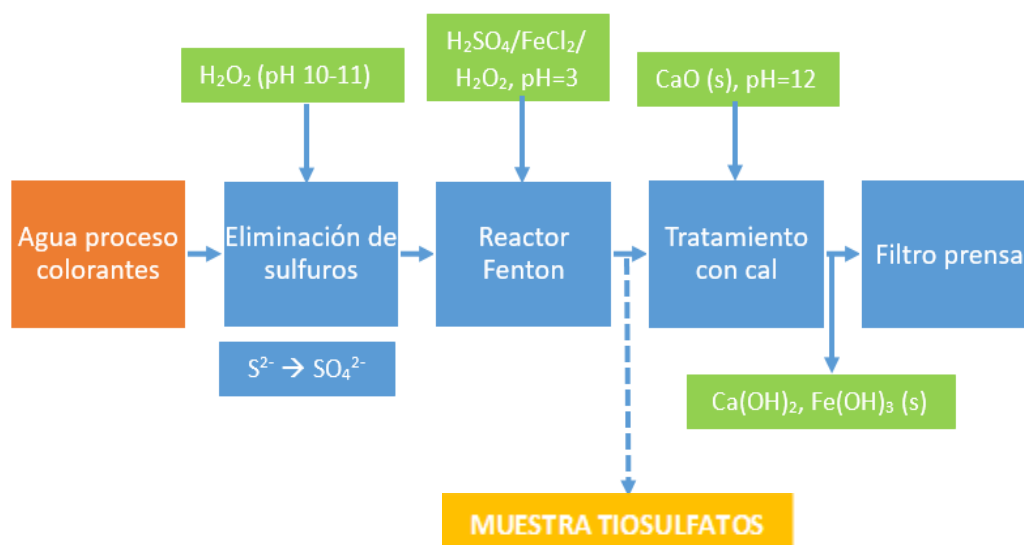


Figura 18: diagrama del proceso industrial de tratamiento de aguas

El agua residual del proceso de colorantes es tratada con peróxido de hidrogeno para oxidar el sulfuro presente a sulfato. En esta etapa se añade peróxido de hidrogeno para tener un pH básico. La siguiente etapa consiste en un reactor Fenton, en el cual se añade ácido sulfúrico para disminuir el pH a un valor de 3. Además del ácido, se añaden otros compuestos necesarios en esta etapa. A la salida del reactor Fenton se genera el segundo efluente estudiado en este proyecto, denominado muestra de tiosulfato. El tratamiento de este efluente se realiza con cal viva a pH básico, precipitando el hidróxido de hierro, el cual es eliminado mediante un filtro prensa.

5.1. Diagrama de proceso

El objetivo de este proyecto es la implementación de un sistema de tratamiento de efluentes industriales procedentes de una industria productora de colorantes. Debido a la elevada salinidad que contiene el efluente a tratar, la corriente no puede ser descargada directamente en el medio. El efluente salino contiene aproximadamente 30 g/L de NaCl, y 120 g/L de Na₂SO₄.

Actualmente, la empresa utiliza un sistema de evaporación para disminuir el volumen de efluente, pero como se ha comentado anteriormente, este tipo de tratamientos están siendo sustituidos por tecnologías de membranas [17].

Para hacer el sistema atractivo comercialmente, se propone como objetivo además del tratamiento de la corriente, valorizar este residuo mediante la obtención de ácidos y bases que tengan un valor económico, ya sea para utilizar en la propia industria como para vender a terceros.

Así, se plantean dos alternativas de proceso para implementar el sistema de tratamiento de la salmuera:

- Obtención de NaOH como base y HCl y H₂SO₄ como ácidos: requiere el uso de 3 operaciones de separación más una serie de pretratamientos para disminuir la dureza del efluente salino por debajo de las 5 ppm de Ca²⁺ y Mg²⁺. En el siguiente apartado se explicarán con detalle estos pretratamientos. En la primera etapa se realiza una SED con el objetivo de separar los diferentes iones, no solo por carga, sino también por valencia. La segunda etapa es EDMB, donde se introducen como alimentación las corrientes obtenidas en la SED. Por un lado se introducen Na⁺ y Cl⁻ para la obtención de NaOH y HCl respectivamente, y por otro lado Na⁺ y SO₄²⁻ para la obtención de NaOH y H₂SO₄, respectivamente. El esquema del proceso se muestra en la Figura 19:

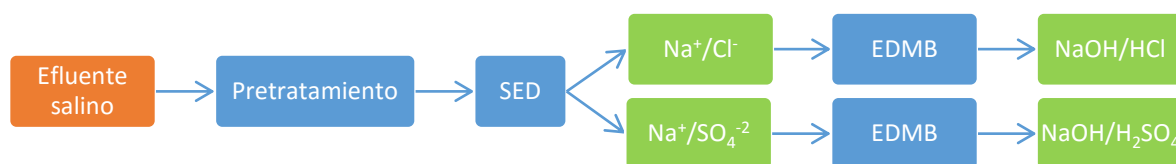


Figura 19: proceso de tratamiento utilizando SED

En un estudio previo [3], se investigó este mismo proceso, obteniendo unas concentraciones de 2,3 M de NaOH, 1,3 M de HCl y 0,4 M de H₂SO₄, con unos consumos medios de entre 5 y 7 kWh/kg.

En este proyecto únicamente se ha estudiado la separación por SED.

- Obtención de NaOH como base y una mezcla de HCl/H₂SO₄ como ácidos: en este caso se ha planteado la eliminación de la etapa de SED con el objetivo de reducir los costes del proceso de tratamiento del efluente. Esto impide obtener una separación de los iones Cl⁻ y SO₄²⁻, lo que implica que en la etapa de EDMB se obtendrá una mezcla de ácidos (HCl/H₂SO₄).

En la Figura 20 se muestra el proceso realizado para el tratamiento del efluente sin la etapa de SED. Como se puede observar, el proceso se realiza en una sola etapa (la parte de los pretratamientos requeridos, comunes en ambos casos), lo que permite disminuir costes tratando de la misma forma la corriente salina.

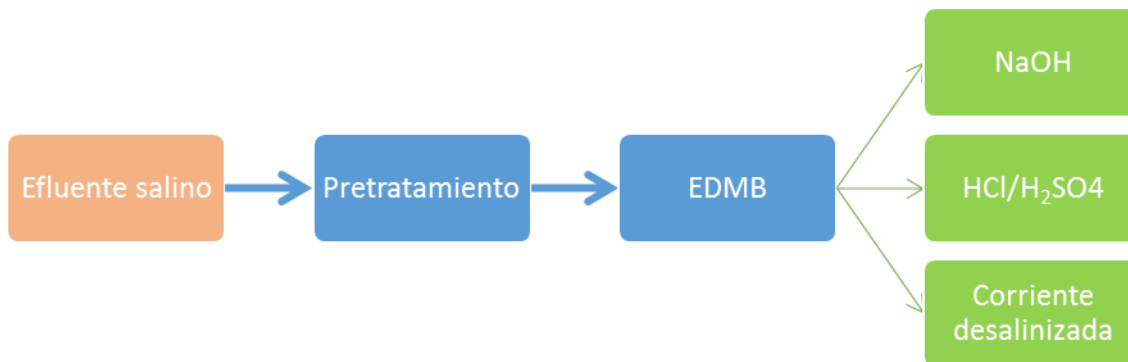


Figura 20: diagrama de proceso sin etapa SED

Además, se ha propuesto recircular una parte de la base y la mezcla de ácidos para su utilización en el módulo de EDMB. Así, el consumo de ácido y base se reduce drásticamente, ya que únicamente se necesita introducirlo en el primer ciclo. Por otro lado, la base y la mezcla de ácidos restante, se puede utilizar en diferentes etapas del proceso de la empresa o ser vendidos.

5.2. Pretratamientos

La concentración de calcio y magnesio en un agua se indica comúnmente como dureza del agua, expresada como mg CaCO_3/L . La presencia de estos dos iones puede producir efectos negativos en las membranas de intercambio iónico en el proceso de ED, ya que puede ocasionar problemas de *scaling*. Por otro lado, la presencia de carbono orgánico disuelto (COD) puede causar problemas de ensuciamiento en las membranas. Por lo tanto, es necesario realizar un pretratamiento previo para disminuir el contenido de estos componentes antes de entrar en el módulo de ED.

En el efluente salino a tratar se encuentra:

- COD: debe ser eliminado antes de entrar en el módulo de ED ya que obstruiría las membranas debido al tamaño de las moléculas que componen el COD. El contenido de COD en la muestra inicial es de 138 ppm.
- Dureza: la dureza se refiere a los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} presentes en el agua a tratar. La presencia de estos dos iones en cantidades superiores a 5 ppm producirá *scaling* en las membranas. El contenido de Ca^{2+} y Mg^{2+} es de 96 y 169 ppm respectivamente, siendo la dureza de 936 ppm.

5.2.1. Eliminación de COD

Para la eliminación de COD se ha dispuesto una columna con carbón activo como adsorbente.

Se ha hecho circular el agua salina a tratar recirculando el agua obtenida hasta que se observa un color claro en el agua, síntoma de que se ha eliminado la mayor parte de COD que contenía el agua inicialmente.

El carbón activo es un adsorbente que presenta una gran porosidad y elevada área superficial. Debido a su naturaleza no polar, este permite la adsorción selectiva de compuestos no polares. Estas moléculas se unen a la superficie del carbón activo mediante interacciones no electrostáticas, como interacciones de *Van de Waals* o puentes de hidrógeno.

5.2.2. Disminución de la dureza del agua

La dureza de un agua se refiere al contenido en calcio y magnesio, expresado como mg CaCO_3/L . Un agua se puede clasificar como dura cuando supera las 120 ppm CaCO_3 .

Las zeolitas son minerales aluminosilicatos con una estructura microporosa. Esto permite que diferentes cationes puedan quedar retenidos en la estructura, pudiendo ser intercambiados. En este caso de estudio, para reducir el contenido de calcio y magnesio, se utilizó zeolita en forma sódica, la cual intercambia iones Na^+ presentes en la zeolita por Ca^{2+} y Mg^{2+} presentes en el agua a tratar.

El procedimiento consistió en mantener la muestra del efluente salino en agitación con la zeolita durante 4 horas. En la siguiente etapa se realizó una filtración de la mezcla formada, con el objetivo de separar el sólido (zeolita) de la muestra salina. Con ello, se logró reducir la dureza de la muestra a tratar.

Sin embargo, los valores finales de concentración de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} obtenidos en la solución filtrada estaban por encima de los requeridos para ser introducidos en el módulo de ED. Por este motivo, se procedió a investigar la utilización de una resina de intercambio iónico que substituyera a la zeolita, ya que la resina de intercambio iónico se puede introducir en una columna, lo que permite facilitar el proceso y reducir el tiempo de la etapa de pretratamiento.

Se realizaron pruebas con dos resinas de intercambio iónico diferentes: Purolite® C150 y Purolite® S940. En la Tabla 4 se comparan algunas de las características de ambas resinas.

Tabla 4: propiedades de las resinas de intercambio iónico empleadas

	Purolite® C150	Purolite® S940
Estructura polimérica	Macroporosa de poliestireno entrecruzado con divinilbenceno	Macroporosa de polímero entrecruzado
Grupo funcional	Sulfónico	Aminofosfónico
Capacidad total (eq/L)	1,8	20 g/L (capacidad Ca^{2+})

Se observó experimentalmente que la resina Purolite® S940 proporcionaba una mayor eliminación de Ca^{2+} y Mg^{2+} del agua a tratar, y permitía llegar a concentraciones inferiores a las 5 ppm. Por lo tanto, se decidió utilizar esta resina para el pretratamiento en todos los experimentos de EDMB realizados en este proyecto. En la Figura 21 se puede observar la columna empleada.



Figura 21: columna de intercambio iónico con Purolite S940

Se determinó experimentalmente que para tratar 2 L de muestra salina, se requerían 3 pasos por la columna para reducir el contenido en Ca^{2+} y Mg^{2+} por debajo de 5 ppm.

Por otro lado, con el objetivo de determinar la cantidad de calcio y magnesio presente en la muestra salina, tanto inicialmente como después de realizar el pretratamiento, se ha escogió un método analítico mediante valoración con EDTA.

El proceso se divide en dos partes, que son la determinación de la dureza total, y la determinación de iones calcio en la muestra. La diferencia entre ambos valores permite obtener la concentración de iones magnesio.

- Dureza total: se realiza una valoración de la muestra con EDTA, formando complejos 1 a 1 con los iones calcio y magnesio, a pH 10 utilizando una disolución tampón. La muestra se valora utilizando como indicador NET (negro de eriocromo T), pasando de un color rojizo a azul/verde en el punto de equivalencia.
- Concentración de calcio: a la muestra se le añade una disolución de NaOH al 10% para obtener un pH superior a 12. La muestra se valora utilizando murexida como indicador, pasando de un color rosa a violeta intenso.

Debido a la baja concentración de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} , los resultados obtenidos con este procedimiento estaban por debajo del límite de detección. Al analizar la muestra salina real, se obtuvieron resultados coherentes para la muestra inicial, pero al analizar el contenido en calcio y magnesio de la muestra tratada con la resina de intercambio iónico, se obtuvieron unos resultado que, en el caso de emplear zeolitas la concentración de Ca^{2+} no se reducía prácticamente, y en el caso de utilizar la resina Purolite® C150, el contenido en Ca^{2+} y Mg^{2+} se mantenían en unos valores determinados independientemente del número de pasos por la columna.

El problema de este método es que para el análisis de aguas con durezas iguales o menores a 5 ppm, se requiere un volumen de muestra de 100 mL a 1.000 mL[30]. También, se requiere la adición de indicador en cantidad proporcional al empleado para muestras de menor volumen (para 50 mL se utilizan 1 o 2 gotas de indicador), y la valoración de un blanco, el cual requiere la misma cantidad de indicador que las muestras a analizar. Debido al gasto de indicador y muestra, se pensó en otro método que permitiera determinar con precisión la concentración de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} , ya que se creía que las muestras de análisis de este proyecto se encontraban en el rango de las 5 ppm.

Se utilizó la espectrometría de absorción atómica (AAS) para detectar la concentración de Ca^{2+} y Mg^{2+} , ya que permite la detección de hasta partes por billón (ppb) de ciertos iones [31].

La AAS se basa en que átomos de diferentes elementos absorben a determinadas longitudes de onda de la luz. En el proceso, la muestra es atomizada, es decir, se transforma en estado vapor. Existen dos métodos de atomización, la electrotérmica, donde una gota de la muestra es situada en un tubo de grafito, y este es calentado eléctricamente, y la de llama, donde se vaporiza la muestra mediante una llama [31]. El equipo utilizado empleaba el segundo método.

Mediante a una lámpara catódica, la cual contiene un cátodo de tungsteno y un ánodo del elemento que se quiere analizar, emite un haz de radiación electromagnética ionizarse el gas inerte presente en el interior de la lámpara gracias a la diferencia de potencial aplicado (300-400V). Los iones del gas inerte producen la emisión de iones del metal del ánodo. Los átomos emitidos absorbidos en la muestra permiten determinar el contenido de ese elemento, ya que a mayor absorción, mayor contenido [31].

Para realizar los ensayos de AAS se empleó un equipo de Varian modelo AA-640 (Figura 22).



Figura 22: equipo de AAS utilizado

El equipo contiene dos bombas para introducir la muestra así como el agua mili Q empleada como limpieza. En el lado derecho se encuentra la lámpara. La llama se produce dentro del parte central, justo debajo de la campana que se observa en la parte superior del equipo.

Mediante esta técnica, se pudo determinar que la dureza del agua a tratar estaba por debajo de las 5 ppm cuando esta había sido tratada mediante la columna de intercambio iónico 3 veces.

5.3. Experimentos en planta piloto escala laboratorio

Para llevar a cabo los experimentos tanto de EDMB como de SED, se utilizó un módulo de ED de PCCell-GmbH (Alemania) modelo 64-4. Este módulo permite su utilización para experimentos de ED, EDMB y SED. El esquema de la planta piloto se para los experimentos de EDMB muestra en la Figura 23. En el caso de SED el esquema es análogo, únicamente el circuito de ácido equivale al de producto, el de base al de salmuera y el de sal al de alimentación.

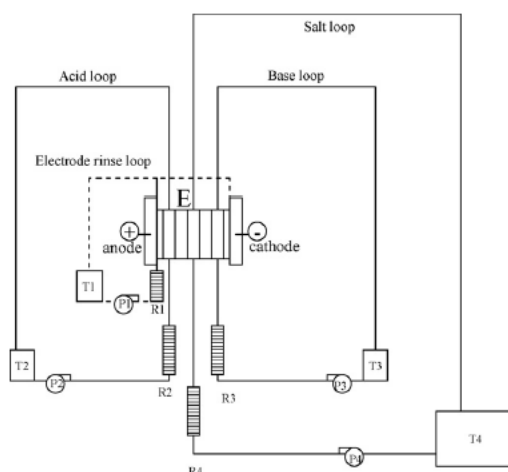


Figura 23: esquema de la planta piloto de EDMB [32]

Como se observa en la Figura 23, se dispone de 4 circuitos independientes, el de ácido, el de base, el de sal y el de la disolución de los electrodos si se trabajaba con EDMB. En cada circuito tiene un sensor de conductividad y de temperatura, además de un medidor de presión y caudal, una bomba y un depósito de 2 L para cada circuito. Además, cada circuito contiene un filtro de 2 μm a la salida del caudalímetro. El circuito de la sal dispone también de un medidor de pH. Esto permite obtener medidas de temperatura, conductividad y pH en cada experimento mediante el software incorporado en el módulo, PCCell Frontend. El funcionamiento del mismo se explicará más adelante.

En la Figura 24 se muestra la planta piloto:

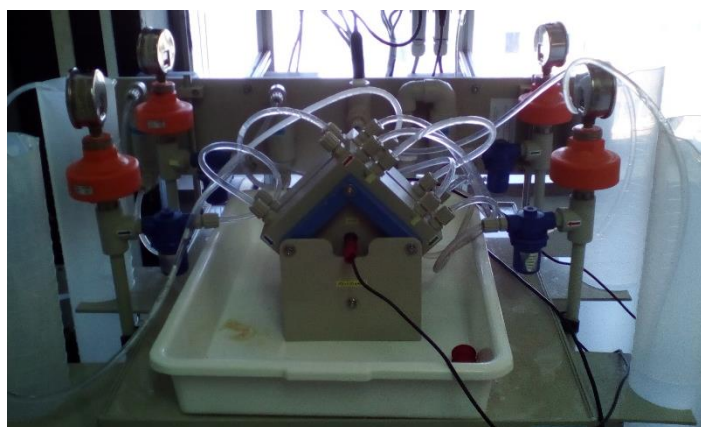


Figura 24: planta piloto de ED

Cada circuito contiene una conexión de entrada y de salida con el módulo de ED. Además, existe una conexión que conecta un lado del compartimento del ánodo con el del cátodo por la que circula la disolución de electrodo.

Para proporcionar la diferencia de potencial requerido en el módulo de ED, se ha utilizado una fuente de alimentación Mason modelo HCS-3202, mostrada en la Figura 25.



Figura 25: fuente de alimentación de la planta piloto [3]

Esta fuente de alimentación genera un voltaje e intensidad máxima de 9V y 5A. Incluye dos modos de operación, voltaje constante o corriente constante [3].

5.3.1. Celda de ED

Como se ha comentado, para llevar a cabo todos los experimentos de este proyecto se ha empleado una celda de ED de PCCell modelo 64-4.

El módulo contiene dos placas exteriores de polipropileno donde se sitúan los electrodos. Las dos placas contienen las entradas y salidas para los diferentes fluidos que circulan dentro del módulo, siendo distribuidos en los diferentes compartimentos mediante los espaciadores colocados entre las membranas.

Las membranas utilizadas en el módulo tienen un área activa de 64 cm^2 , con unas dimensiones exteriores de $110 \times 110 \text{ mm}$ (Figura 26). Los orificios en los laterales permiten el paso del fluido en cada compartimento.

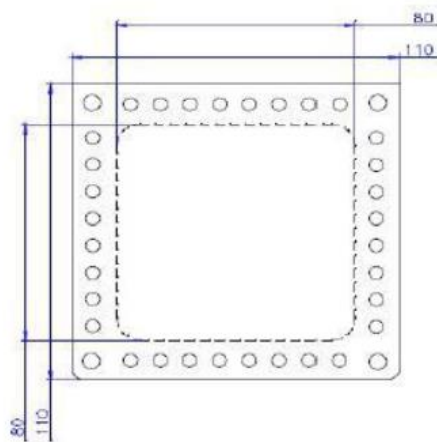


Figura 26: dimensiones de las membranas utilizadas en el módulo de ED [20]

En este proyecto se emplearon membranas de dos proveedores diferentes: PCCell (fabricante del módulo de ED utilizado), y MemBrain (República Checa). Algunas de las características más importantes de las membranas de PCCell se muestran a continuación:

Tabla 5: especificaciones de las membranas de PCCell utilizadas

Membrana	Tipo	Grupo funcional	T _{max} (°C)	Grosor (μm)	Refuerzo
PC SA (MIA)	Muy alcalina	Amonio cuaternario	60	180-220	Poliéster
PC SK (MIC)	Muy ácida	Ácido sulfónico	50	160-200	Poliéster
PC MVA (MSMA)	Muy alcalina	Amonio cuaternario	40	110	PVC
PS SC (MIC final)	Muy ácida	Ácido sulfónico	40	400	PVC
PC BP (MB)	Ácida/alcalina	Amonio/Sulfónico	40	200-350	PVC

En el caso de las membranas de la compañía MemBrain no se dispone de las especificaciones, ya que estas están en fase de desarrollo y fueron cedidas para estudiar su comportamiento.

En la Figura 27 se pueden ver las diferentes membranas de PCCell que se utilizaron. Como se puede observar, además de MIC y MIA, se dispone de MB y MSAM (MAV), así como MIC final. Cabe destacar que en el caso de las membranas de MemBrain, la MIC podía ser utilizada como MIC final.

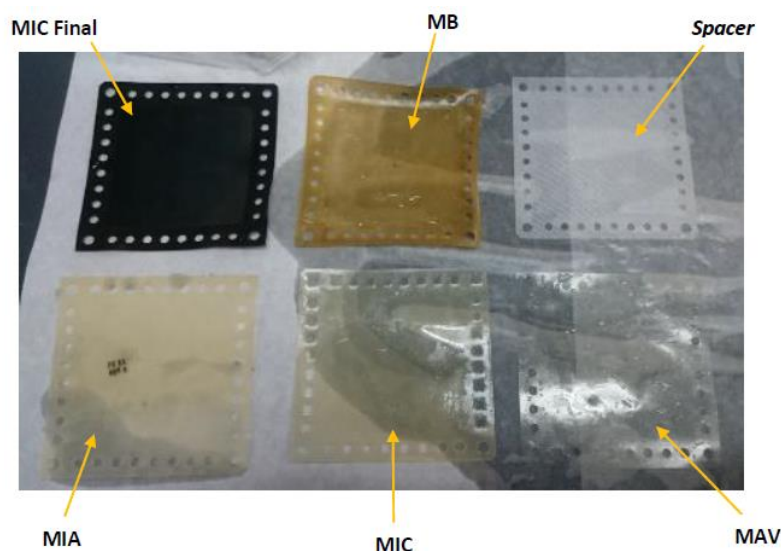


Figura 27: membranas utilizadas en los experimentos [3]

La MIC final se sitúa en primer lugar junto al compartimento de disolución de electrodo, tanto en el lado del ánodo como en el del cátodo. El resto de membranas se sitúan según el tipo de

experimento a realizar, ya sean EDMB (apartado 5.3.2) o SED (apartado 5.3.3). Las MB se emplean en el caso de EDMB y las MSAM en el caso de SED.

Los espaciadores se sitúan entre membranas, y su función es distribuir el fluido en los diferentes compartimentos. Cabe destacar que la orientación de los espaciadores es clave en el buen funcionamiento del módulo. Los espaciadores contienen unos canales en dos de los lados de los orificios laterales que permiten el paso del fluido. Los lados opuestos no contienen estos canales, lo que impide el paso del fluido. Por lo tanto, dependiendo de la orientación de los espaciadores, el fluido circulará o no en el compartimento. Esto viene determinado según la entrada de los respectivos circuitos en las placas del ánodo y cátodo.

5.3.2. Configuración EDMB

Para los experimentos de EDMB se ha empleado la configuración de tres compartimentos mostrada en la Figura 28:

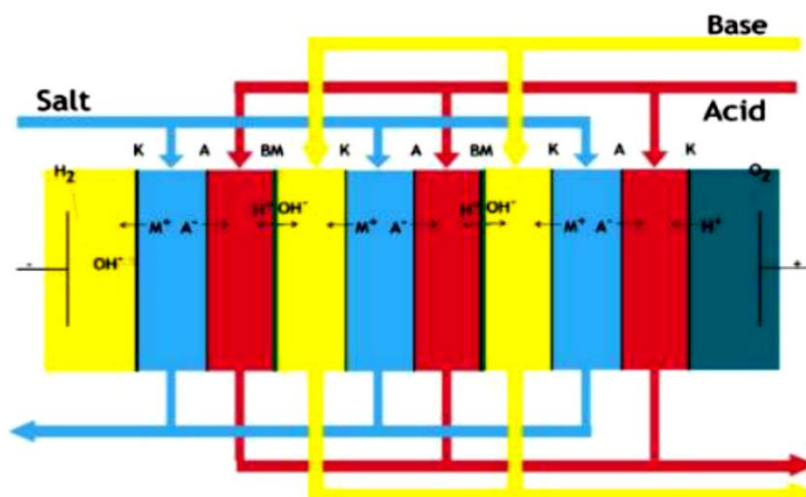


Figura 28: configuración en experimentos de EDMB [3]

En el módulo se disponen 3 MIA, 2 MIC, 2 MB y 2MIC finales, obteniendo una configuración tricompartimental (ácido, base y sal). En el caso particular del módulo utilizado en este proyecto, se disponía de una tercera MB antes de la MIC final, es decir, se dispusieron 3 MB, 3MIA, 2MIC y 2MIC finales.

5.3.3. Configuración SED

En este caso se utilizó una configuración MMSA, MIA, MIC como la mostrada en la Figura 12. Como en el caso de EDMB, se utilizó una configuración de módulo tricompartimental (producto, salmuera y sal), con lo que la secuencia de membranas MSAM, MIA y MIC se repite tres veces.

5.4. Software de control

Para la visualización de los diferentes parámetros durante los experimentos se utilizó el software PCCell Frontend. Consta de diferentes pestañas que proporcionan información para el seguimiento de los experimentos. Los más importantes y claves para la utilización del programa se describen a continuación:

- *Data logging options*: se utiliza para guardar el archivo que contendrá los datos obtenidos del experimento. Estos datos se generan en un archivo del tipo .txt, el cual se convirtió en un archivo de Excel para poder trabajar con los datos obtenidos.

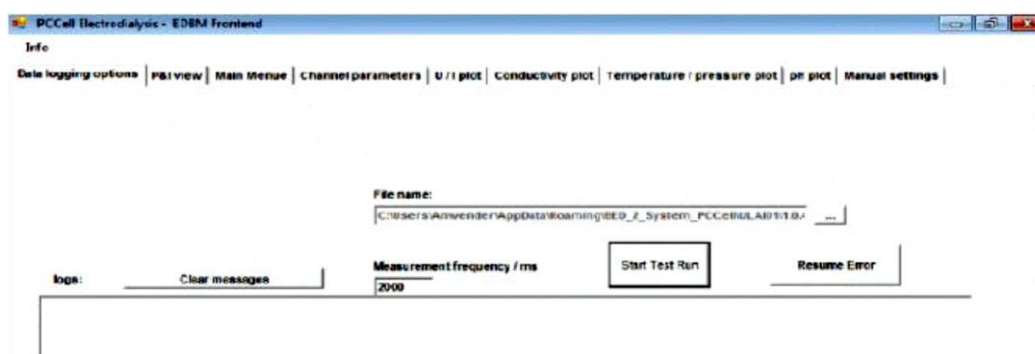


Figura29: pantalla "data logging options" del software Frontend [20]

- *Main menu*: esta ventana indica el tiempo del experimento, y los datos de conductividad y temperatura de cada circuito, pH del circuito de sal, voltaje e intensidad.

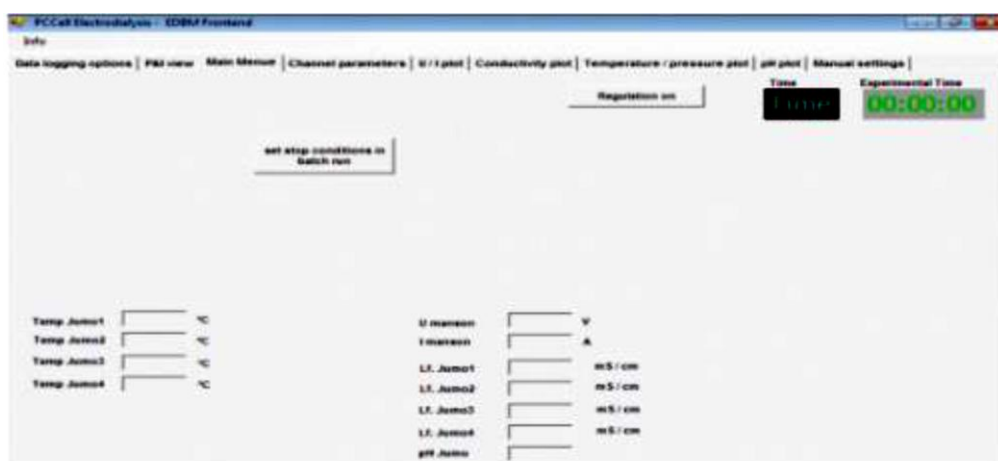


Figura 30: pantalla "Main Menu" del software Frontend [20]

- *P&I view*: como su nombre indica, esta pestaña muestra un *piping and instrumentation diagram* (P&ID) de la planta piloto. En ella se pueden observar los cuatro circuitos de

la planta proporcionándonos información de los valores de los sensores en cada circuito. Por otro lado, desde aquí se pueden desconectar las bombas con el botón *pumps off*. Para conectar la corriente a la planta, se deben introducir los valores de intensidad y voltaje en los recuadros de la parte superior derecha. La desconexión de la electricidad en el módulo se realiza mediante el botón *stop*. Por último, está pestaña cuenta con un indicador que informa sobre el estado del experimento. En el caso que no haya electricidad en el módulo, el indicador aparece en amarillo. Al conectar la corriente como se ha indicado anteriormente, este pasa a verde, lo que indica el comienzo del experimento.

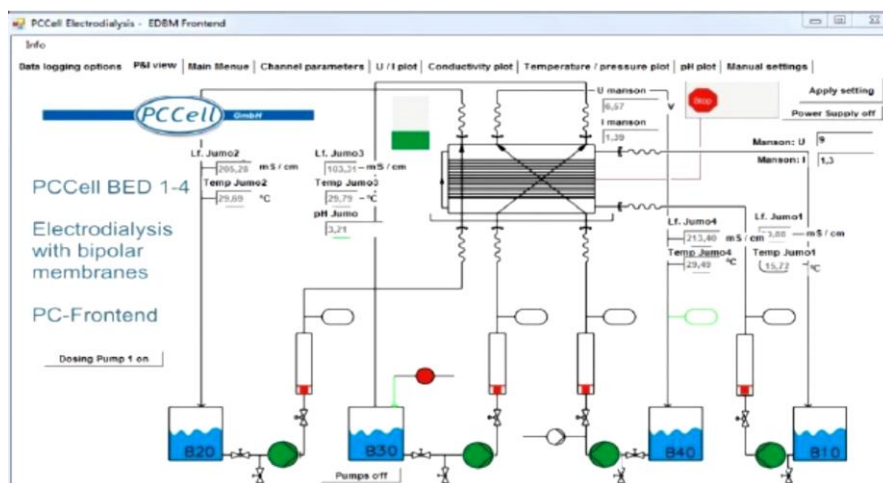


Figura31: pantalla "P&I view" de Frontend [20]

- *Conductivity plot*: nos proporciona el gráfico conductividad frente al tiempo a tiempo real para los cuatro circuitos.

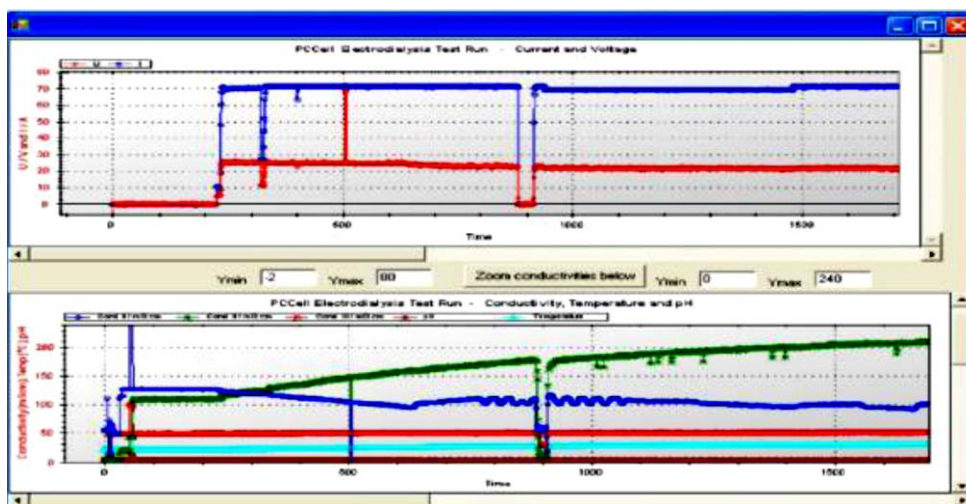


Figura32: pantalla "conductivity plot" de Frontend [20]

Una vez finalizado el experimento, se genera un archivo tipo .txt con los datos de conductividades, pH, voltaje e intensidad medidos cada 2 segundos. Estos datos permitieron obtener los gráficos correspondientes para cada experimento.

5.5. Procedimiento experimental en la planta piloto

La planta de ED requiere una serie de procedimientos para su correcta utilización. Esto se refleja en el manual del equipo proporcionado por PCCell-GmbH [20]. En este apartado se describe el procedimiento realizado para llevar a cabo los experimentos.

5.5.1. Puesta en marcha

Debido a que es necesario desconectar las conexiones del módulo y evitar que pueda quedar agua retenida en el interior de los tubos durante paradas prolongadas de la planta, antes de empezar los experimentos se realizaron las conexiones de cada circuito al módulo. Cada circuito cuenta con una entrada que proviene de la bomba, las cuales se conectaron en la entrada correspondiente marcada en el módulo. El circuito del electrodo contiene una conexión adicional que conecta los compartimentos de los dos electrodos.

Una vez conectados de forma correcta, se procedió a llenar los depósitos con aproximadamente 500 mL de agua desionizada para realizar la limpieza del módulo. Para la puesta en marcha de los diferentes circuitos, fue necesario utilizar un regulador de caudal para evitar diferencias de presiones entre ambos lados de las membranas. Para ello, se disponía de un regulador en el tubo de entrada del circuito correspondiente y se conecta la bomba. Se fue abriendo el paso de fluido progresivamente hasta que finalmente se retiró el regulador. Se realizó la misma operación en todos los circuitos.

La limpieza del módulo finaliza cuando la conductividad del agua de los circuitos sea inferior a las 3 mS/cm. Esto se visualiza en el programa *Frontend* mediante el gráfico de conductividad, como se ha explicado anteriormente. En el caso de encontrarse con conductividades superiores a las 3 mS/cm, se procederá a cambiar el agua del circuito y volver a encender las bombas.

Para cada experimento de EDMB, se prepararon las disoluciones correspondientes de ácido, base y de electrodo correspondientes a partir de una disolución de HCl al 37% (Scharlab) para el ácido, una disolución de 4 N de NaOH (Panreac) para la base y para la disolución de los electrodos. En el caso de la SED se utilizó NaCl sólido (Panreac).

Una vez retirada el agua de limpieza, se purgó el sistema para retirar la mayor cantidad de agua posible del sistema y así evitar la dilución de las disoluciones iniciales empleadas en cada experimento y se procedió a rellenar los depósitos con la disolución correspondiente

para cada circuito. Se pusieron en marcha las bombas y se observó que en las entradas de los cuatro circuitos no se formasen burbujas de aire, ya que al conectar la electricidad el aire no conduciría la electricidad aportada y podrían quemarse las membranas. Por otro lado, se comprobó que los caudales de los circuitos de ácido, base y sal eran iguales y aproximadamente 10 a 15 L/h. En el caso de circuito del electrodo, el caudal debe ser de 150 L/h. En caso contrario, se requiere disponer un regulador de caudal o el cambio de filtros, los cuales están situados a la entrada del caudalímetro.

Se conectaron los cables al ánodo y al cátodo y se introdujeron los valores de tensión e intensidad correspondiente en el programa, 9V y 5A en todos los casos. En este momento se inició el experimento con la toma de la primera muestra.

La recogida de muestras se realizó cada un cierto intervalo de tiempo (normalmente 1h, pero dependiendo del avance del experimento, se acortó o alargó este intervalo). Las muestras se recogieron en recipientes de 50 mL de polietileno de baja densidad, marcados según el número de experimento, circuito y número de muestra.

5.5.2. Parada de la planta

Una vez finalizado el experimento, se pararon las bombas (manualmente y después mediante *Frontend*) y se desconectó la corriente del módulo con programa. Posteriormente se recogieron las disoluciones obtenidas en cada circuito en recipientes de 1 L. Seguidamente, se procedió a la limpieza del módulo de la misma forma que se ha comentado anteriormente para la puesta en marcha. La conductividad del agua de limpieza en el módulo debe ser inferior a 3 mS/cm, siendo reemplazada a en el caso de que el valor de conductividad sea superior.

En el caso de que el módulo no vaya a ser utilizado durante un tiempo, se requiere retirar el agua del módulo, desconectar todas las conexiones e introducir en todos los compartimentos una disolución de NaCl al 15%. Posteriormente, se taparon las entradas y salidas del módulo.

5.6. Análisis de las muestras

El análisis de las muestras obtenidas en los experimentos de EDMB y SED se realizó mediante cromatografía iónica. La cromatografía iónica se basa en la detección de los iones presentes en una disolución según el tiempo de elución de los mismos en una columna. La detección de los iones se realiza midiendo la conductividad del eluido, obteniendo un gráfico de conductividad frente al tiempo, donde se pueden observar picos de conductividad, los cuales corresponden a los iones eluidos de la columna. Según el tiempo al cual se han detectado, se puede determinar a qué ion corresponde. Para la determinación de la concentración de cada ion detectado, se realiza una calibración con patrones. Se ha utilizado

un cromatógrafo de intercambio iónico Dionex ICS 1000-1100 de la empresa Vertex Technics.



Figura 33: equipo de cromatografía Dionex ICS 1000-1100

El equipo dispone de dos depósitos que contienen el eluyente aniónico y catiónico utilizado para la elución de los iones en las columnas. Las dos columnas están ubicadas en los equipos situados debajo de los depósitos. Por último, se encuentra el muestrero donde se ubican las gradillas que contienen las muestras a analizar. Los tubos en las diferentes gradillas se analizan de derecha a izquierda, con lo que la primera muestra a analizar debe ubicarse en el lado derecho. El equipo emplea el programa Chromeleon®, el cual se emplea para la introducción de la secuencia a analizar, el seguimiento del análisis de las muestras y la visualización de los resultados. En los apartados siguientes se explicará la utilización de Chromeleon®.

5.6.1. Preparación de las muestras

Para el análisis de las muestras en el cromatógrafo, estas requieren una preparación previa antes de ser analizadas en el equipo. El factor más importante a tener en cuenta a la hora de introducir las muestras en el equipo, es que el contenido de cada ion en las muestras no puede superar las 300 ppm, ya que acortaría la vida útil de la columna cromatográfica del equipo.

En el caso particular de este proyecto, debido a que las muestras obtenidas contienen una concentración muy superior a 300 ppm, se tuvieron que realizar diluciones de las muestras recogidas a partir de los datos de conductividad proporcionados por el programa Frontend. Esto se realizó mediante los datos proporcionados por D. Lide et al [33], los cuales relacionan la conductividad en disoluciones acuosas con el porcentaje en peso de ese ion. Estos datos permitieron realizar una recta de regresión para relacionar la conductividad con la concentración en ppm. A continuación se muestran las ecuaciones empleadas para cada ion de cada compuesto presente en las muestras.

$$\text{Cl}^- (\text{HCl}): y = 106,06 x - 2,80$$

$$\text{Cl}^- (\text{NaCl}): y = 1,32 x^2 + 122,05 x + 2203$$

$$\text{Na}^+ (\text{NaCl}): y = 2,04 x^2 + 187,84 x + 3390,7$$

$$\text{Na}^+ (\text{NaOH}): y = 0,146 x^2 + 109,05 x + 89,63$$

$$\text{Na}^+ (\text{Na}_2\text{SO}_4): y = 3,50 x^2 + 206,14 x + 594,1$$

$$\text{SO}_4^{2-} (\text{Na}_2\text{SO}_4): y = 7,31 x^2 + 430,2 x + 1239,9$$

$$\text{SO}_4^{2-} (\text{H}_2\text{SO}_4): y = 0,11 x^2 + 136,92 x - 21,58$$

Donde “y” es la concentración del ion correspondiente en ppm, y “x” es la conductividad en mS/cm.

Esto proporcionó unos valores aproximados de concentración de cada ion, que permitió utilizarlos para determinar el factor de dilución en las muestras necesario para su análisis por cromatografía.

Las diluciones se realizaron en matraces de 50 mL, y debido a que los factores de dilución necesarios eran superiores a 50, las diluciones se realizaron en dos pasos, ya que en caso contrario el error sería demasiado elevado. Una vez efectuadas las diluciones correspondientes, las muestras se pasaron por un filtro de 0.20 µm (Milipore) y se introdujeron en los tubos de cromatografía. Una vez llenados los tubos, se dispusieron en la gradilla y se puso un tapón a cada tubo.

Antes de introducir las muestras en el equipo, se tiene que escribir la secuencia en el programa Chromeleon® (Figura 34).

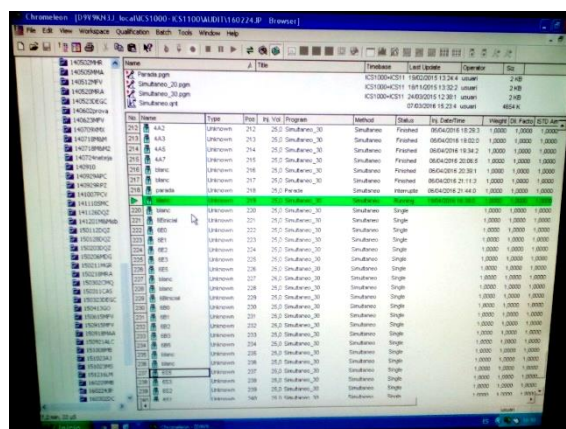


Figura 34: secuencia de análisis en Chromeleon®

Para cada muestra, se indicó el número de experimento, el circuito y el número de la muestra. Entre los diferentes tipos de muestras (electrodo, ácido, base y sal para los experimentos de EDMB) se deben situar dos blancos, así como al inicio y al final de la secuencia de muestras. Los blancos se preparan con agua mili Q y se utilizan para que iones que hayan podido quedar depositados en la columna en muestras anteriores no interfieran con las muestras siguientes.

Dependiendo del ion a analizar, se tiene que seleccionar el programa de análisis según el tipo de iones se tiene que detectar. En este proyecto se utilizó el programa “Simultaneo_30” para el análisis de las muestras de los experimentos de EDMB. Este programa se emplea para la detección de aniones y cationes (es decir, la muestra circula por ambas columnas), y un tiempo de elución por muestra de 30 minutos. En el caso de los experimentos de SED se empleó el programa “Aniones_26”, debido a que únicamente se querían analizar los aniones presentes en la muestra, y el programa “Simultaneo_35”, el cual permitía analizar aniones y cationes en un tiempo de elución de 35 minutos.

5.6.1.1. Estabilización del cromatógrafo

Para llevar a cabo el análisis de las muestras mediante cromatografía, se requiere una estabilización previa del equipo. Para ello se ponen en marcha las bombas con los botones *pumps on*, introduciendo un caudal de 1 mL/min. Por otro lado es necesario introducir en la ventana *heating settings* en el lado del catiónico 40°C. Por último, se debe introducir en la ventana *detector settings* un valor de 88 mA para el catiónico y 35 mA para el aniónico.

La estabilización finaliza cuando se observen diferencias en las medidas de conductividades inferiores a 0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Mediante el botón azul situado en la barra de herramientas, se selecciona *data acquisition off*, para detener la estabilización. El tiempo de estabilización requerido en los análisis realizados fue de entre 30 y 45 minutos en todos los casos.

5.6.2. Obtención de resultados

Para empezar el análisis de las muestras, en la ventana *batch* \rightarrow *start* \rightarrow *add* se añade el archivo con la secuencia correspondiente. El botón *ready check* indica la cantidad de eluente requerida para el análisis de las muestras que se han indicado en la secuencia. Es imprescindible comprobar que se dispone de eluente suficiente en los depósitos, ya que en caso contrario se introduciría aire en el sistema lo que estropearía la columna. Para empezar el análisis de las muestras se pulsa el botón *Hold/Run* del panel frontal del cromatógrafo. Seguidamente, en la pantalla *batch* \rightarrow *start* donde aparece la secuencia a analizar se clicke el botón *start*. Durante el análisis de las muestras, se puede visualizar el gráfico de conductividad frente al tiempo tanto para cationes como para aniones en la pantalla principal de Chromeleon® (Figura 35).

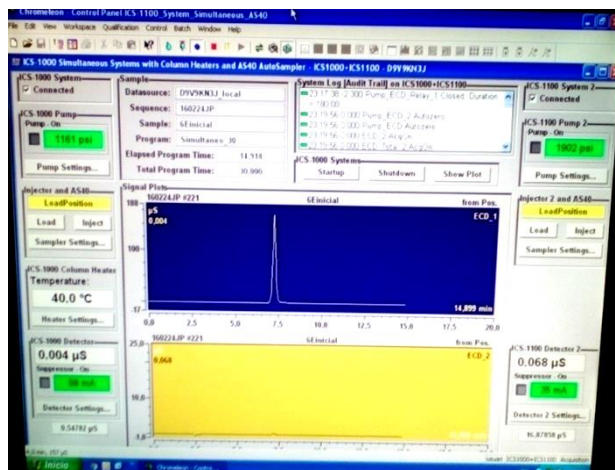


Figura 35: pantalla principal de Chromeleon®

Como se observa en la figura 35, aparecen dos gráficos de conductividad frente a tiempo. El de fondo azul corresponde a la columna catiónica, y el de fondo amarillo a la aniónica.

Desde la pantalla donde se escribe la secuencia (Figura 34), se puede acceder a los resultados obtenidos. Al seleccionar una muestra, aparece la pantalla mostrada a continuación:

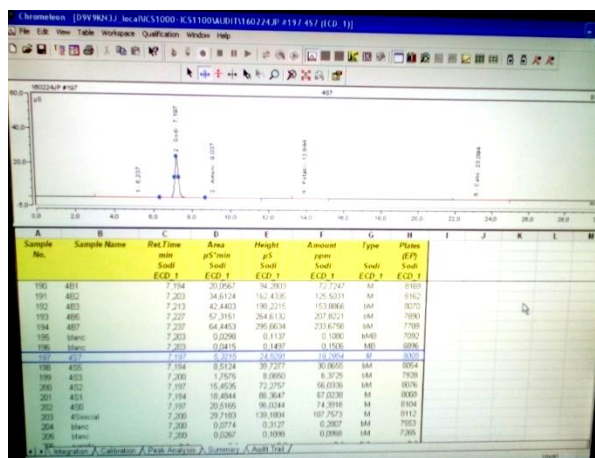


Figura 36: resultados obtenidos de la cromatografía con Chromeleon®

En la Figura 36 se puede observar el cromatograma obtenido para una determinada muestra, mostrando únicamente el obtenido en la columna aniónica o catiónica. El gráfico de cationes o aniones se puede cambiar desde el cuadro de herramientas superior (botones *next channel* y *previous channel*). En la parte inferior aparece una tabla con todas las muestras analizadas. Esta tabla muestra la concentración del ion determinado en unidades de ppm para cada muestra. Para ello hay que seleccionar en el gráfico el pico correspondiente a ese ion. Los datos obtenidos se utilizaron para realizar los gráficos mostrados en el capítulo de resultados.

5.6.3. Análisis de tiosulfatos en las muestras de SED

Debido a que la concentración de iones tiosulfato no se puede determinar mediante cromatografía iónica como el resto de iones, la determinación de estos se realizó mediante una volumetría yodométrica con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. No obstante, debido a que se debía realizar el análisis a todas las muestras obtenidas en los dos experimentos de SED realizados, se optó por automatizar el análisis mediante la utilización de un valorador automático.

Se utilizó un valorador automático de Mettler Toledo, modelo T-70 (Figura 37):



Figura 37: equipo de valoración automático Mettler Toledo T-70

Para la obtención de resultados se utilizó el programa LabXtitration. No obstante, los resultados se pueden visualizar directamente en el equipo de valoración mediante la pantalla incorporada.

Inicialmente se preparó la disolución de KI y KIO_3 de una determinada concentración en 500 mL. Los cálculos se realizaron para gastar un volumen de valorante de 5 mL, con una concentración de 0,1 M. El volumen de alícuota de cada muestra escogido fue de 0,5 mL, el cual se añadió en la disolución acidificada con ácido acético de KI y KIO_3 . Los grados de libertad escogidos se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6: grados de libertad escogidos para el análisis de tiosulfatos de las muestras de SED

Volumen muestra	0,5 mL
Volumen valorante gastado	5 mL
Concentración valorante	0,1 M
Peso de KI	2 g
Peso de KIO_3	1 g
V disolución de KI y KIO_3	500 mL

Utilizando estos valores, para cada muestra se calculó un determinado volumen de alícuota de la disolución de KI/ KIO_3 a añadir según la concentración de tiosulfatos esperada, la cual

se determinó por conductividad. Una vez estaban todas las muestras preparadas, se procedió a utilizar el valorador automático para determinar la concentración de tiosulfatos.

Experimentalmente se observó la precipitación de I_2 al acidificar la muestra con ácido acético, lo que nos proporcionaría resultados erróneos debido a que no todo el I_2 presente reaccionaría con el $S_2O_3^{2-}$. Esto imposibilitó la automatización de las muestras en el equipo de valoración. Por ello, se tuvo que modificar el procedimiento de preparación de las muestras descrito anteriormente en este apartado. Así, se añadió la cantidad de disolución de KI/KIO_3 correspondiente para cada muestra, y posteriormente se añadieron 0,5 mL de muestra. Para evitar la formación de I_2 y su precipitación, el ácido se añadió justo antes de iniciarse la valoración de cada muestra. Este procedimiento implicó que la volumetría no se realizase automáticamente, ya que se tuvo que controlar la finalización del análisis para añadir el ácido a la siguiente muestra.

5.7. Planificación de experimentos

Los experimentos realizados en este proyecto se pueden clasificar en dos grupos: los de EDMB y los de SED. En el caso de los experimentos de EDMB se utilizó la muestra salina y en los de SED la muestra de tiosulfatos.

5.7.1. Experimentos de EDMB

Los experimentos de EDMB se realizaron para determinar las mejores concentraciones iniciales de ácido y base, estudiar la factibilidad de reutilizar las disoluciones obtenidas para el tratamiento de la muestra salina, y por último, observar el comportamiento de membranas de dos casas comerciales.

Tanto los experimentos de EDMB como los de SED requieren la presencia inicial de iones para que permitan la conductividad de la electricidad proporcionada por los electrodos del módulo, ya que de no ser así, las membranas se podrían quemar debido a que las disoluciones presentes en los diferentes compartimentos no permitirían el paso de la corriente.

En los experimentos se emplearon disoluciones iniciales sintéticas, es decir preparadas a partir del compuesto correspondiente según el compartimento, y disoluciones iniciales no sintéticas, en los cuales se empleó una parte de las disoluciones obtenidas en el experimento anterior.

En la Tabla 7 se muestra la planificación de los experimentos:

Tabla 7: experimento de EDMB realizados

Experimento	Membranas utilizadas	Concentraciones iniciales		Observación
		NaOH [M]	HCl [M]	
1	PCCell	0,05	0,05	Disoluciones iniciales sintéticas
2	PCCell	0,01	0,01	Disoluciones iniciales sintéticas
3	PCCell	0,05	0,05	Disoluciones iniciales sintéticas (réplica del experimento 1)
4	PCCell	0,05	0,05	Disoluciones iniciales obtenidas del experimento 3
5	MemBrain	0,05	0,05	Disoluciones iniciales sintéticas
6	MemBrain	0,05	0,05	Disoluciones iniciales sintéticas (réplica experimento 5)
7	MemBrain	0,05	0,05	Disoluciones iniciales obtenidas del experimento 6

Los experimentos 1, 2 y 3 se realizaron para observar el efecto de la concentración inicial de las disoluciones de ácido y base. Por otro lado, los experimentos 4 y 6 se realizaron para determinar la factibilidad de recircular una parte de las disoluciones de ácido y base obtenidas en el experimento anterior para así reducir drásticamente el consumo de ácido y base que se requiere inicialmente. Por último, también se comparó el funcionamiento de las dos membranas utilizadas para un experimento con las mismas condiciones iniciales.

5.7.2. Experimentos de SED

El objetivo es observar el comportamiento de ambas membranas al proceso de fraccionamiento de iones, es decir, se buscó separar $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ de Cl^- de la corriente de tiosulfatos. Debido a que el proceso requiere la presencia inicial de iones en todos los depósitos, se empleó una disolución de NaCl, tanto para el compartimento de alimentación como para el de producto.

Los experimentos de la SED se realizaron para el tratamiento de la muestra de tiosulfatos. En este caso se realizaron 2 experimentos en las mismas condiciones iniciales, utilizando membranas de dos casas comerciales. Únicamente se mantuvieron en ambos experimentos las MMSA, ya que no se disponía de este tipos de membranas de la casa MemBrain, con lo que se utilizaron las fabricadas por PCCell. Por lo tanto, en cada experimento se utilizaran MIC y MIA de la compañía MemBrain para el experimento 8, y de PCCell para el 9.

Para los dos experimentos de SED se emplearon las mismas condiciones iniciales. En el

proyecto previo a este se analizó el proceso para diferentes concentraciones iniciales de Cl^- en las corrientes de salmuera y producto. Se concluyó que la concentración inicial que proporcionaba los mejores resultados es el doble de la concentración de Cl^- en la muestra a tratar[3]. En este caso, la concentración de Cl^- en la muestra 2 después del proceso de pretratamiento es de 30,09 g Cl^-/L , con lo que la muestra inicial debe contener 60 g Cl^-/L . En ambos casos como disolución de electrodo se utilizó una disolución de Na_2SO_4 de 60 g/L. Los experimentos realizados se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8: experimentos de SED

Experimento	Membrana utilizada	Salmuera y producto inicial [g Cl^-/L]
8	MemBrain	60
9	PCCell	60

6. Resultados

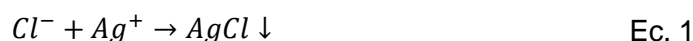
6.1. Caracterización de la muestra de tiosulfatos

Otro de los objetivos del proyecto es la caracterización de otro efluente residual generado por la industria fabricante de colorantes. En este caso, se cree que el efluente contiene mayoritariamente sulfato, tiosulfato y cloruro. Para la caracterización de la corriente, se ha propuesto un tipo de análisis para cada ion.

Para obtener un valor aproximado del contenido de los iones presentes, se ha medido la conductividad de la muestra, y mediante la metodología ya comentada, se ha obtenido una concentración para cada ion. Estos valores permitieron realizar los cálculos necesarios para determinar el volumen de muestra y el volumen de gasto del valorante aproximado en las volumetrías realizadas. Posteriormente, se realizaron volumetrías para la determinación de la concentración de los diferentes iones presentes en la muestra. Más tarde se corroboraron los resultados obtenidos mediante el análisis por cromatografía. Por último, se realizó un análisis del contenido de Ca^{2+} y Mg^{2+} de la muestra. Se realizó mediante AAS, de manera análoga a lo descrito para la muestra salina.

6.1.1. Determinación de cloruros

Para determinar la concentración de cloruros contenidos en la muestra, se realizó una volumetría por precipitación de AgCl , utilizando AgNO_3 como valorante. La reacción que se produce se muestra en la ecuación 1:



Se añadió en un vaso de precipitados la muestra previamente diluida. El factor de dilución empleado se calculó para gastar un volumen de valorante de 10 - 15 mL. Se conectó la agitación magnética y se valoraron las muestras con una disolución de AgNO_3 (0,01 M). Por cada 0,5 mL de valorante añadido, se midió la conductividad y al mismo tiempo se realizó el gráfico conductividad frente a volumen de AgNO_3 . La curva obtenida permitió determinar el volumen equivalente de AgNO_3 , lo que permitió determinar la concentración de Cl^- en la muestra. En la Figura 38 se puede observar la curva que se obtuvo experimentalmente.

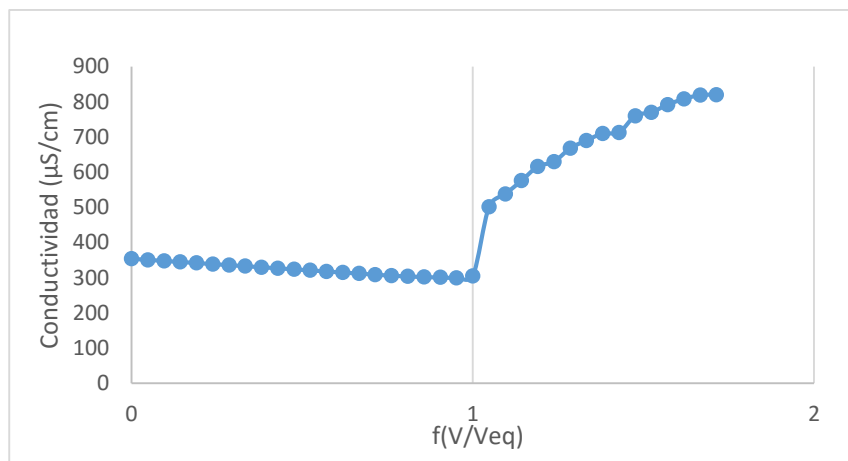


Figura 38: curva de volumen de valorante frente conductividad (réplica 2)

El primer tramo de la curva la conductividad se debe al ion Cl^- presente en la disolución. Al adicionar el valorante, el Cl^- va desapareciendo según la ecuación 1 hasta llegar al punto de equilibrio ($f=1$). Posteriormente, el segundo tramo de la curva con pendiente positiva se debe al exceso de Ag^+ añadido a la disolución mediante el valorante, lo que hace aumentar la conductividad de la disolución. En la Tabla 9 se muestran los resultados que se obtuvieron para las dos réplicas:

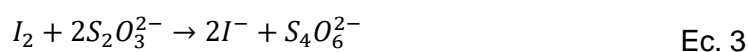
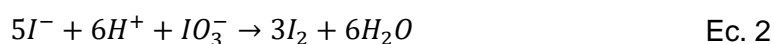
Tabla 9: resultados obtenidos de la valoración de Cl^- con AgNO_3

	V_{AgNO_3} (mL)	Concentración Cl^- (g/L)
Réplica 2	9,5	44,9
Réplica 3	10,5	49,6

6.1.2. Determinación de tiosulfatos

Para la determinación del contenido de tiosulfato, se realizó un método yodométrico mediante una valoración indirecta.

El método consiste en valorar el I_2 en exceso de la reacción de este con el $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ presente en la muestra. El I_2 se obtiene mediante una reacción redox en medio ácido (pH entre 3 y 4) a partir de KIO_3 y KI (ecuación 2). El contenido en $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ en la muestra analizada se determina por la diferencia entre el yodo total generado según la ecuación 2 y el exceso de I_2 , el cual se determina a través de una valoración con una disolución de 0,1 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (ecuación 3). Esta diferencia es el I_2 que ha reaccionado con el $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ de la muestra, lo que permitió determinar su concentración.



Para obtener el medio ácido se emplearon unos 2mL de ácido acético al 96% (Panreac), lo que fue suficiente para obtener un pH de entre 3 y 4. Como indicador se utilizó almidón sólido (Panreac).

Al empezar la valoración, la disolución presenta un color rojizo debido al I_2 presente, el cual pasa a amarillo claro debido a la desaparición del mismo, y finalmente la disolución cambia a transparente. En este punto se añadió una punta de espátula de almidón, ya que el punto de equivalencia no es exactamente el cambio de la disolución a incolora. Al añadir el almidón, la solución cambia a un azul oscuro. Se continuó añadiendo valorante hasta que la disolución se volvió transparente, lo que indica el punto final de la valoración.

Inicialmente se preparó una disolución de $Na_2S_2O_3$ de concentración conocida, la cual se valoró con el método descrito anteriormente. El objetivo fue analizar la validez del método y determinar el error. El error relativo obtenido fue de 16,4%. Este valor se tendrá en cuenta a la hora de realizar las diluciones correspondientes para el análisis cromatográfico.

Posteriormente se realizó la valoración con las muestras reales, los resultados de las cuales se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10: resultados de la valoración de $S_2O_3^{2-}$ con I_2

	Réplica 1	Réplica 3
V valorante [mL]	33,2	33,7
Concentración $S_2O_3^{2-}$ muestra [g/L]	218,9	214,1

De forma análoga se determinó el contenido de tiosulfatos para la muestra una vez realizados los pretratamientos. Los resultados se muestran a continuación:

Tabla 11: concentración de tiosulfato en la muestra 2 pretratada

	Réplica 2	Réplica 3
V valorante [mL]	18	18,8
Concentración $S_2O_3^{2-}$ muestra [g/L]	120,6	119,2

Como se puede observar, los valores de concentración de tiosulfatos obtenidos en la muestra pretratada son menores que en el caso de la muestra sin ningún tratamiento. Esto se debe a que el carbón activo, aparte de eliminar el COD presente, también permite eliminar una parte de los tiosulfatos presentes.

6.1.3. Determinación de sulfatos

La concentración de SO_4^{2-} se determinó mediante cromatografía. Debido a no conocerla concentración de SO_4^{2-} con exactitud, se tuvo que seguir la cromatografía para evitar picos excesivos de conductividad. Los resultados de concentración de sulfatos obtenidos por

cromatografía se muestran en la Tabla 12:

Tabla 12: concentración de sulfatos obtenida por cromatografía

Concentración SO_4^{2-} (g/L)	
Muestra tiosulfatos inicial	53,8
Muestra tiosulfatos pretratada	58,6

A modo de resumen, en la Tabla 13 se muestran los resultados para cada ion presente en la corriente de tiosulfatos.

Tabla 13: resultado caracterización de la muestra de tiosulfato

Etapa	SO_4^{2-} [g/L]	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ [g/L]	Cl^- [g/L]
Muestra sin tratamiento	53,7	213,1	39,2
Muestra pretratada con carbón activo e intercambio iónico	58,6	119,9	30,1

Como se puede observar en la Tabla 13, se produce un descenso de la concentración de tiosulfatos al realizar el pretratamiento. Esto se debe a que el carbón activo permite eliminar tiosulfatos de la muestra a parte de COD, como se ha comentado anteriormente. Esto es interesante, ya que en la posterior etapa de SED interesa separar sulfatos de cloruros, quedando los tiosulfatos en el compartimento de producto junto a los sulfatos. Cuanta menor cantidad de tiosulfatos contenga la muestra, se obtendrá una mayor pureza en el compartimento del producto. El resto de iones no se ven afectados en gran medida por los pretratamientos realizados.

6.2. Experimentos EDMB

Se han propuesto diversos objetivos a la hora de realizar los experimentos de EDMB. Uno de ellos ha sido determinar la concentración inicial de las disoluciones de ácido y de base que proporcione mejores resultados. Por otro lado, se ha buscado la reutilización en el sistema de una parte de las disoluciones de ácido y base obtenidas en el experimento anterior, buscando minimizar al máximo los consumos iniciales de ácido y base. Por último, se han estudiado dos membranas de diferentes compañías. El objetivo ha sido observar el funcionamiento de ambas en el mismo módulo de ED y en las mismas condiciones.

6.2.1. Determinación de las mejores concentraciones iniciales

Como se ha comentado anteriormente, debido a que la EDMB requiera cierta cantidad de iones al inicio, estos se introducen como disoluciones de ácido y base de una concentración determinada. En los experimentos se utilizaron disoluciones de NaOH y de HCl de diferentes concentraciones según el experimento. En el caso del ácido se empleó únicamente HCl, y no

HCl y H_2SO_4 ya que como se concluyó en el proyecto previo a este [3], se obtenían mejores resultados al utilizar una disolución que únicamente contuviese Cl^- .

El objetivo de los experimentos realizados inicialmente fue determinar qué concentración proporciona unos mejores resultados. A partir de una concentración de ácido y base inicial de 0,05 M (experimentos 1 y 3), la cual se concluyó como la mejor concentración inicial en el proyecto previo a este [3]. Por otro lado se realizó el experimento con una concentración inicial 5 veces menor, 0,01 M (experimento 2). En este caso, no se realizaron experimentos con concentraciones superiores a 0,05 M ya que no sería rentable económicamente debido a la elevada cantidad de ácido y base necesaria.

Los resultados obtenidos en los experimentos 1 y 3 se muestran en la Figura 39 y Figura 40 respectivamente. En ellos aparecen “paradas”, que corresponden a las detenciones de la planta debido a no haber podido finalizar el experimento en un día. Las paradas de la planta implicaron la recogida de las disoluciones, la limpieza del módulo con agua desionizada y la retirada del agua e introducción de las disoluciones al día siguiente. Las siglas E, B, S, A corresponden a los circuitos de electrodo, base, sal y ácido respectivamente.

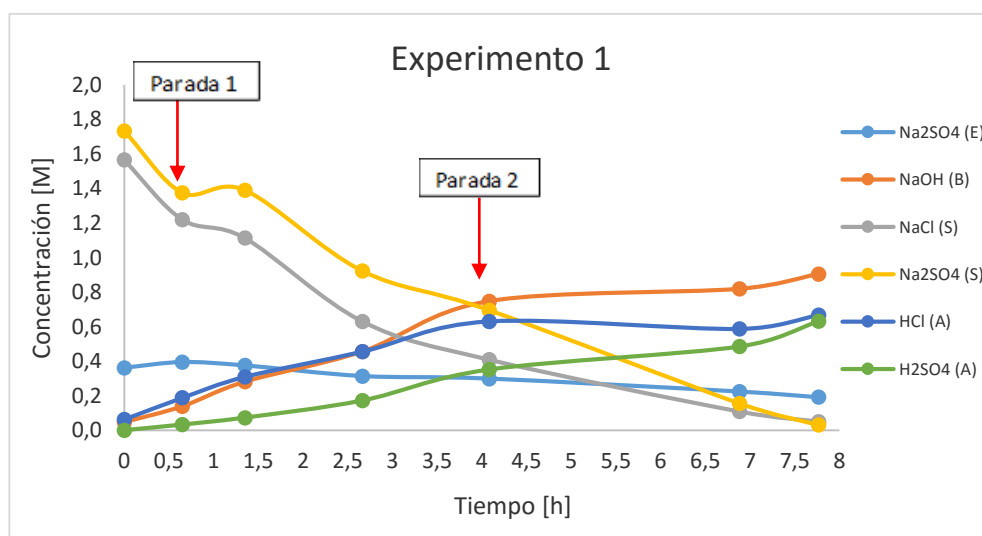


Figura 39: resultados experimento 1

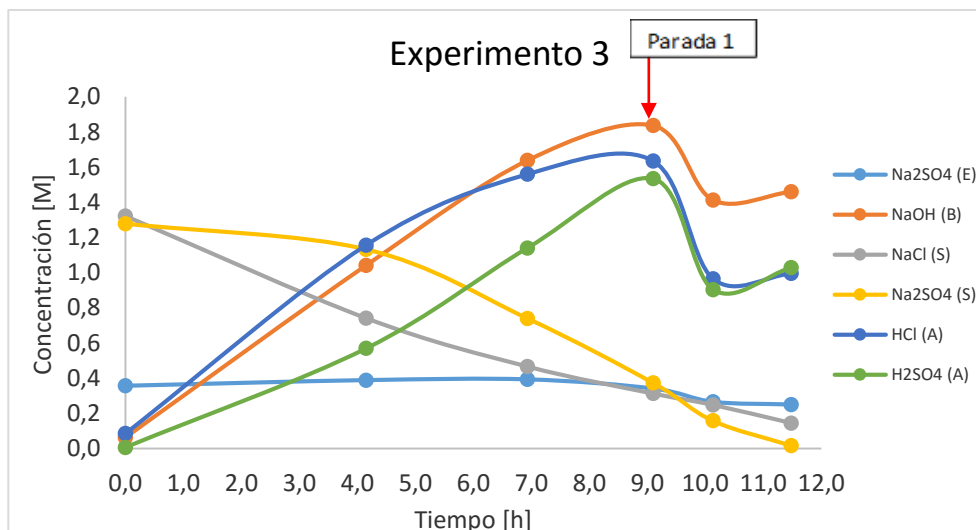


Figura 40: resultados experimento 3

A pesar de haber realizado los ensayos en las mismas condiciones, se observan grandes diferencias en los resultados obtenidos, sobretodo en el caso del ácido y la base. Esto se debió a que el experimento 1 se realizó en diversos días (parada 1 y parada 2), lo que ocasionó la dilución de las muestras obtenidas debido al agua de limpieza del módulo en la parada de la planta, imposibilitando que se alcanzara la concentración de ácido y base alcanzada en el experimento 3.

Inicialmente, los experimentos se realizaron hasta la completa desalinización de la corriente salina o cuando no se obtuviese más ácido o base. Es decir, el experimento finalizaba cuando la conductividad del circuito de la sal estuviese por debajo de 3 mS/cm o cuando las curvas de ácido o base mostraran una asíntota horizontal. Tras los 3 primeros experimentos realizados, se observó que el tiempo para la desalinización completa de la corriente salina era demasiado elevado, requiriendo varios días de ensayo para alcanzar el valor requerido de 3 mS/cm. Así, se observó la pérdida de concentración de ácido y base debido a la dilución de las disoluciones de cada circuito al realizar la parada, perdiendo parte del producto valioso, en este caso, la base.

Ese hecho se observa en la Figura 40 correspondiente al experimento 3. A las 9 horas de experimento se produjo un descenso en las concentraciones de ácido y base debido a que se detuvo el experimento en ese instante y se continuó el siguiente día hasta la desalinización completa de la sal, finalizando el experimento aproximadamente en 3 horas más. En este caso se llegó a unas concentraciones de NaCl y Na₂SO₄ en la corriente salina de 0,14 M y 0,016 M respectivamente. Sin embargo la disminución de ácido y sobretodo de base es notable (de 1,84 M a 1,41 M en el caso del NaOH), con lo que se perdió gran parte del producto de interés. En el caso del resto de compuestos el descenso es de 1,63 M a 0,97 M en el caso del HCl y de 1,54 M a 0,90 M en el caso de H₂SO₄.

Por lo tanto, en los experimentos posteriores se optó por fijar un tiempo de experimento y no trabajar hasta la desalinización completa. Según la disponibilidad y la posibilidad de finalizar el ensayo en un día, se fijó un tiempo de 7 o 8 horas. Así, únicamente los 3 primeros experimentos se realizaron a desalinización total de la corriente salina.

Por otro lado, se analizó como afecta la concentración inicial de ácido y base, utilizando una concentración inicial de 0,01 M tanto para ácido como para base (experimento 2). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 41:

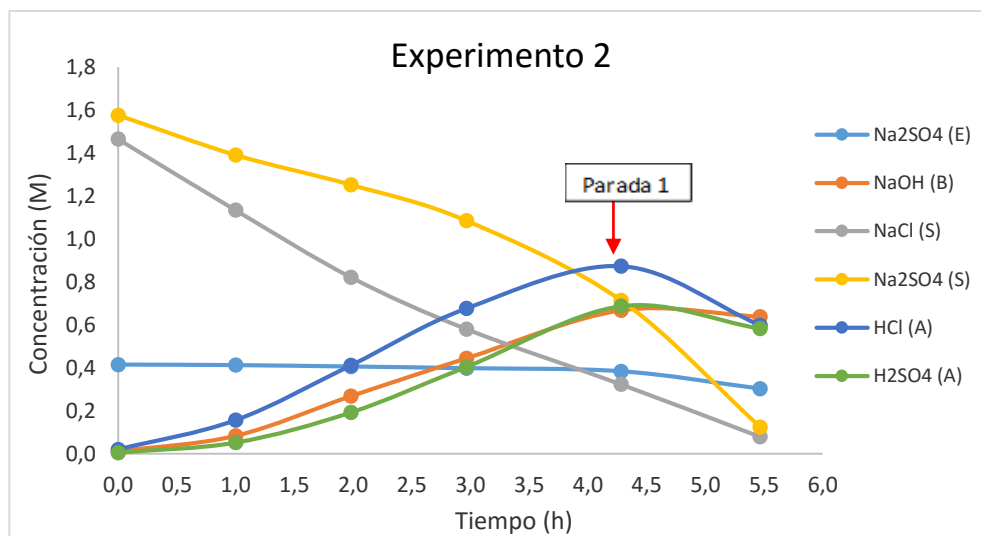


Figura 41: resultados experimento 2

En la Figura 41 se observa que el máximo de concentración obtenido para el ácido y la base es menor al obtenido en el experimento 3, en el cual se utilizó una concentración inicial 5 veces superior, ya que en este caso no se alcanza 1 M de NaOH. En el caso del HCl el valor máximo es 0,87 M y para el H₂SO₄ de 0,68 M. En el caso de la sal, se obtiene una concentración final de 0,078 M para NaCl y de 0,12 M para el Na₂SO₄.

Las bajas concentraciones de ácido y base obtenidas en este experimentos respecto a los experimentos 1 y 3 donde se utilizaron unas concentraciones iniciales superiores se debe a que no se dispone de la cantidad suficiente inicialmente de iones Na⁺ y Cl⁻, ya que en este caso se empleó una concentración inicial 5 veces menor.

Los siguientes experimentos se realizaron con membranas de MemBrain. Los experimentos se realizaron en las mejores condiciones determinadas en los experimentos previos, es decir, una concentración de ácido y base de 0,05 M.

En la Figura 42 se pueden observar los resultados obtenidos en el experimento 6.

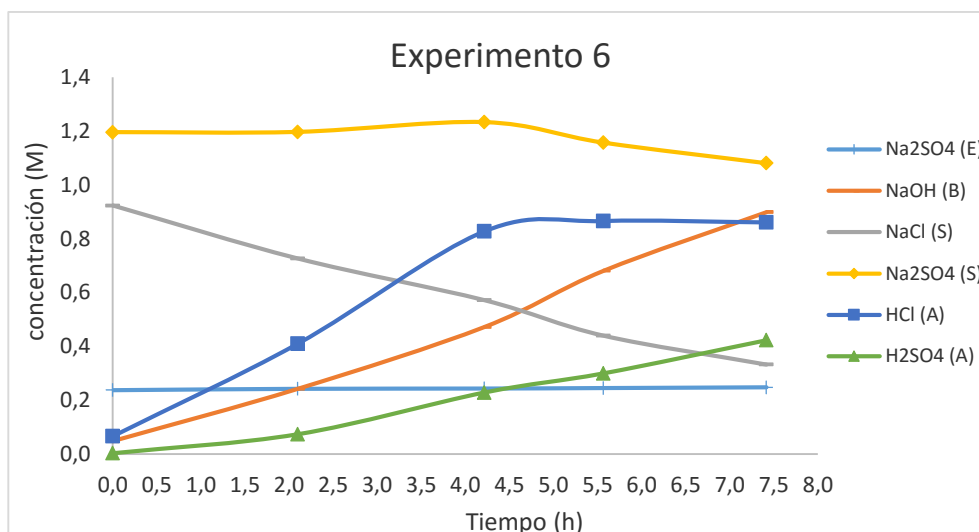


Figura 42: resultados del experimento 6

Se puede observar claramente en la Figura 42 que el Na_2SO_4 de la corriente salina no disminuye durante el experimento, en cambio, si se observa un descenso significativo de la concentración de NaCl . Esto se debe a que la MIA de MemBrain presenta cierta permselectividad, es decir, permite el paso de iones monovalentes (Cl^-) e impide el paso de iones divalentes (SO_4^{2-}). Esto hace que no se puedan eliminar los iones SO_4^{2-} presentes en la corriente salina, con lo que no disminuye de forma significativa la conductividad de este circuito. Este hecho hace que se obtenga una baja concentración de H_2SO_4 en el compartimento del ácido. Cabe destacar que esta característica de las MIA no figuraba en la información proporcionada por el fabricante. Por otro lado, se observa un límite en la producción de HCl a 0,85 M. En el caso del H_2SO_4 la concentración alcanzada es de 0,42 M y 0,90 M para el NaOH . Para la sal, se consiguen unos valores de concentración finales de 0,33 M y 1,08 M para NaCl y Na_2SO_4 .

6.2.2. Recirculación de las disoluciones de ácido y base al sistema

Por otro lado se estudió el efecto de recircular una parte del ácido y la base obtenida en el experimento anterior como disoluciones iniciales. Con ello se evita el gasto de ácido y base requerido al inicio de cada experimento.

En el caso del experimento 4, se utilizaron las disoluciones de ácido y base obtenidas en el experimento 3 utilizando las membranas de PCCell. Para obtener las disoluciones iniciales, se realizó una dilución de las disoluciones finales producidas en el experimento anterior para obtener aproximadamente 1 L de disolución con una concentración de 0,05 M, tanto para ácido como para base. En el caso del ácido, únicamente se determinó el grado de dilución para alcanzar la concentración de 0,05 M para HCl , aunque inevitablemente la disolución contuviese inicialmente una cierta cantidad de H_2SO_4 generada en el experimento anterior.

En el caso de la disolución del electrodo se empleó directamente la obtenida en el experimento anterior, ya que, como se puede observar en los gráficos, la concentración de la misma se mantiene prácticamente constante durante todo el experimento.

Los resultados comparando las concentraciones obtenidas con soluciones de ácido y base sintéticas iniciales o recirculando las obtenidas anteriormente se muestran en la Figura 43:

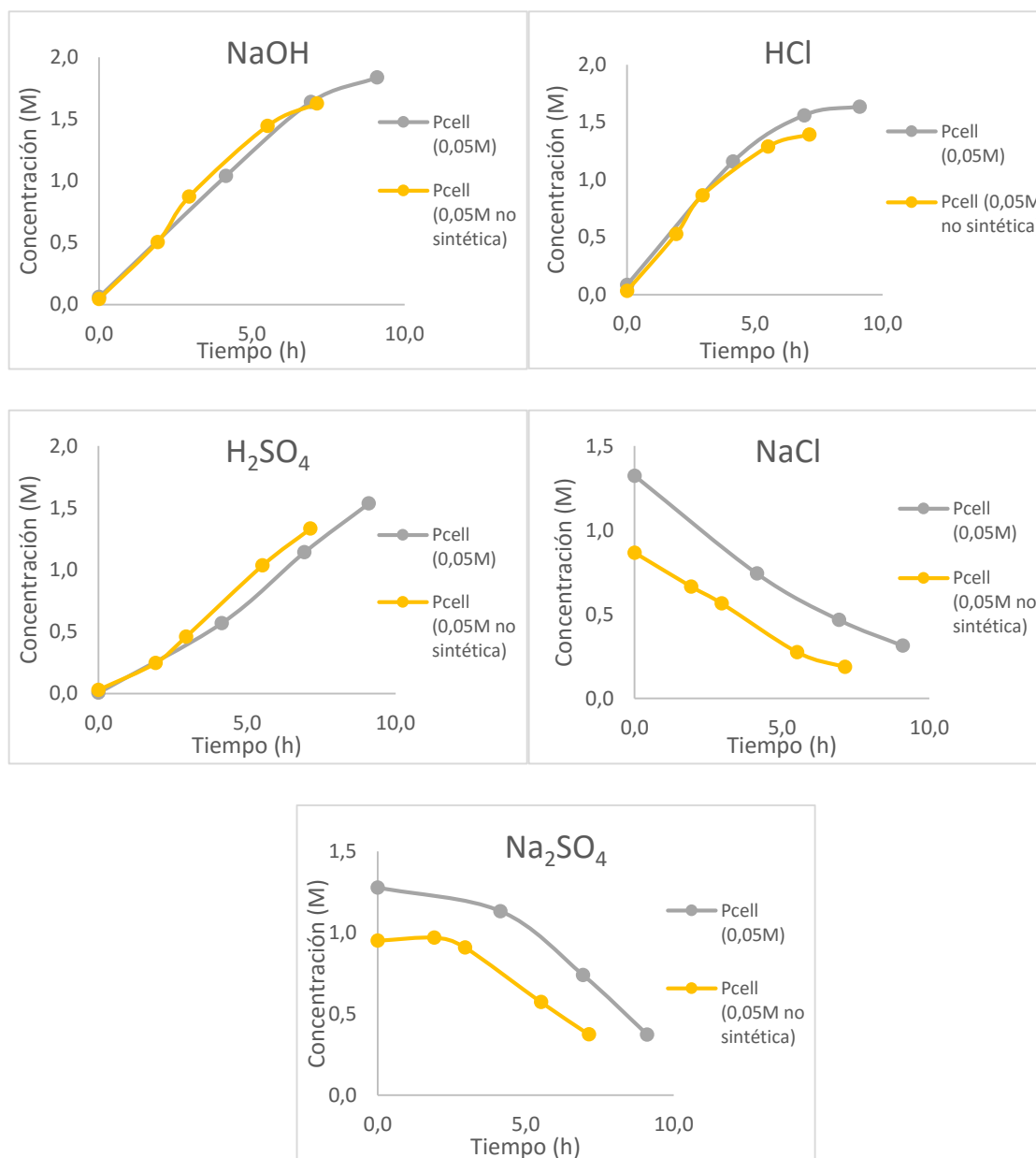


Figura 43: comparativa resultados del experimento 3 y 4

En la Figura 43 se observan los resultados obtenidos para los ácidos (HCl y H₂SO₄), la base (NaOH) y la sal (NaCl y Na₂SO₄). Como se observa, la tendencia en ambos experimentos es similar. Únicamente se observan diferencias en la sal, tanto el NaCl como en Na₂SO₄. Esto

se debe que la concentración inicial de estos compuestos en la muestra salina era ligeramente diferente, debido a los procesos de pretratamiento.

Posteriormente se realizó el experimento 7 para comprobar el comportamiento de las membranas de la compañía MemBrain a la recirculación de una parte del ácido y la base obtenidos en el experimento 6. La obtención de las disoluciones inicial tanto de ácido y base es análogo a lo comentado anteriormente para el experimento 4.

De nuevo, los resultados comparativos se muestran en la Figura 44:

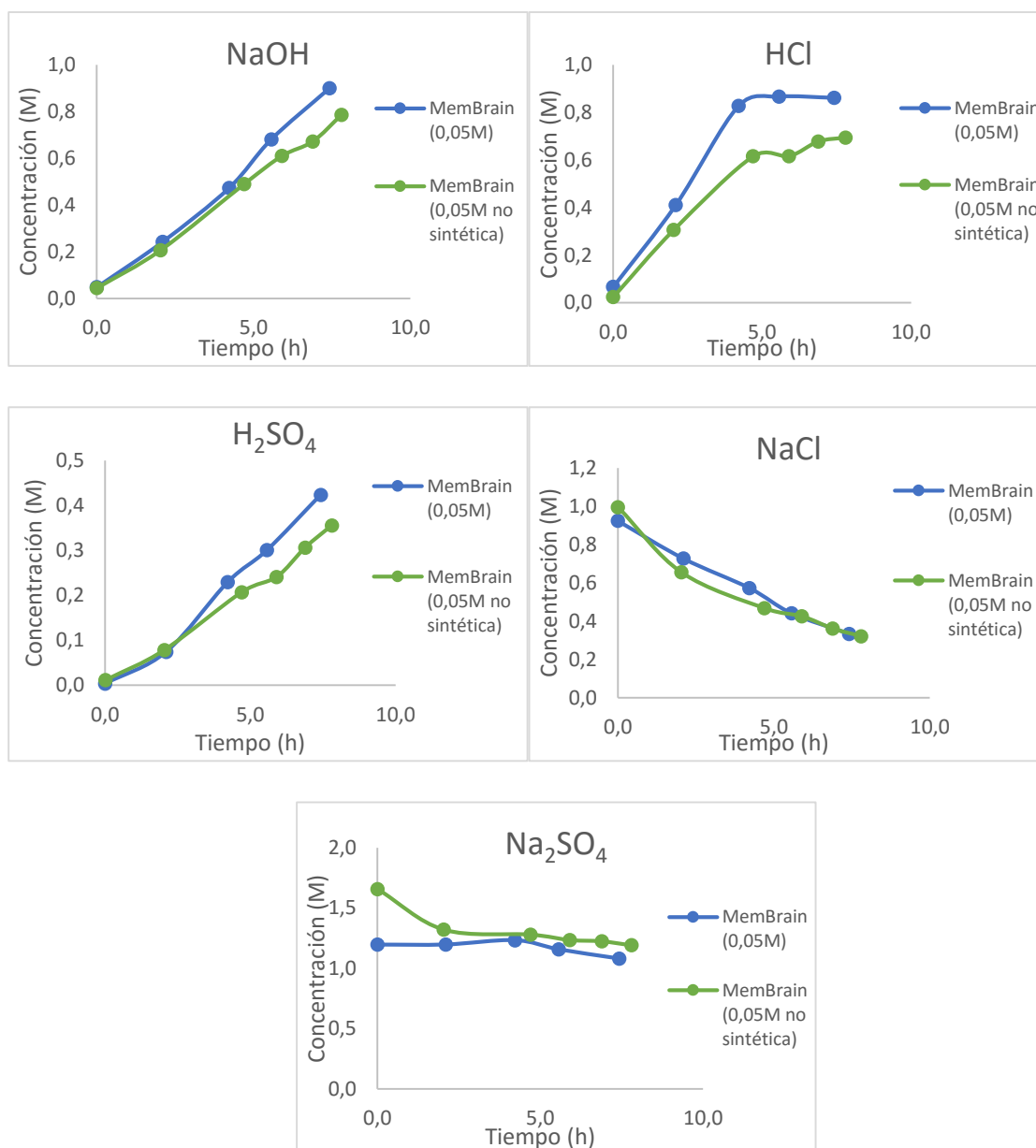


Figura 44: comparación resultados experimentos 6 y 7

Como se puede observar en la Figura 44, se observa la misma tendencia de concentración

en ambos experimentos. Únicamente se observan diferencias significativas en el caso de los ácidos (HCl y H₂SO₄). En ambos casos estas diferencias se deben a la presencia de SO₄²⁻ al inicio del experimento. Como se observó en un estudio previo [3], se obtenían mejores resultados empleando una disolución inicial de HCl. Esta conclusión se corrobora en el gráfico de la Figura 44 correspondiente al HCl, donde se obtiene una menor concentración en el caso de emplear la disolución no sintética, la cual contiene H₂SO₄ inicialmente.

En los experimentos que se realizaron para estudiar la implementación de la recirculación de una parte de las disoluciones obtenidas en el sistema, se pudo concluir que el uso de las disoluciones obtenidas se puede efectuar sin que esto afecte al sistema, siempre que se realicen en las mismas condiciones iniciales. Con esto, se reducirían al mínimo los requerimientos de ácido y base iniciales para el tratamiento de la corriente salina, con lo que la aplicación de EDMB podría ser realmente atractiva industrialmente.

No obstante, debido a la generación de H₂SO₄ en el proceso, este se encuentra en la disolución inicial de ácido. Se ha observado que la presencia del ion sulfato en cierta cantidad afecta al sistema, como se observa en los resultados mostrados en la Figura 44. El grado de desalinización de la sal no se ve afectado por la presencia de SO₄²⁻.

Por último, cabe destacar que la disolución del electrodo se puede reutilizar íntegramente en el sistema debido a que la concentración de la misma es prácticamente constante en todos los experimentos.

6.2.3. Comparación de las dos membranas utilizadas

Como se ha comentado anteriormente, se estudiaron membranas de dos compañías diferentes. Para ello se emplearon las mismas condiciones iniciales, 0,05 M para ácido y base iniciales, siendo éstas disoluciones sintéticas (experimentos 3 y 6). El objetivo fue observar qué membranas presentaban un mejor comportamiento en el módulo de ED. En la Figura 45 se muestran los resultados obtenidos:

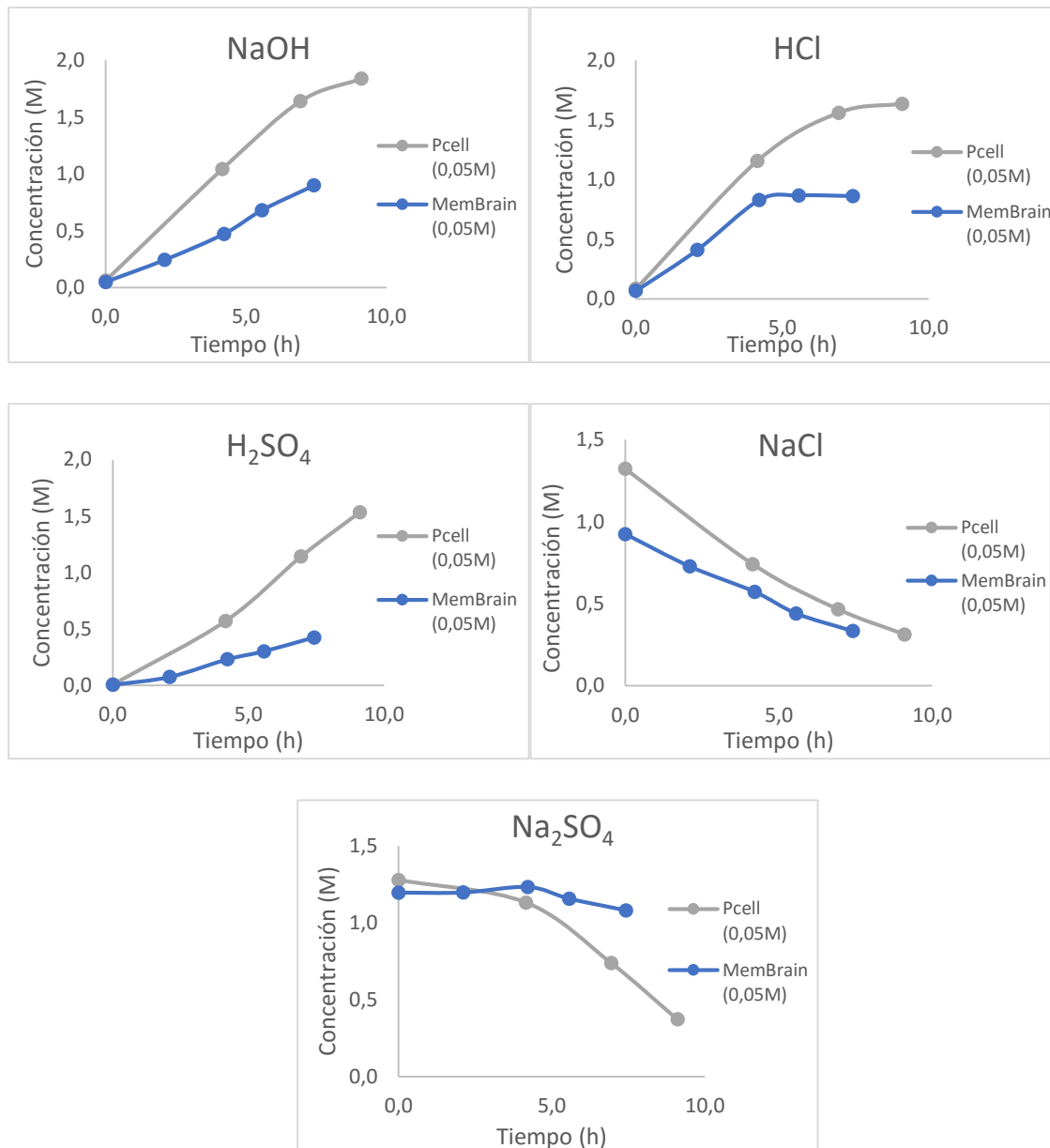


Figura 45: comparación de resultados de los dos tipos de membranas utilizadas

Se puede observar claramente que los mejores resultados se obtuvieron en el experimento en el cual se utilizaron membranas de PCell. Tanto para los ácidos como para la base las concentraciones alcanzadas son mayores que en el experimento realizado con las membranas de MemBrain. En el caso de la sal (NaCl) no se observan diferencias significativas en la tendencia observada en los resultados entre ambos experimentos.

Como se ha comentado anteriormente, se encontró que las MIA de la compañía MemBrain presentaban cierta permselectividad. En la Figura 45, en el gráfico para el Na₂SO₄, se aprecia que no se produce un descenso significativo en el SO₄²⁻ en el compartimento de la sal, debido a que la MIA de este compartimento no permite su paso al compartimento siguiente,

contrariamente a lo que ocurre con las membranas de PCCell. Esto corrobora lo comentado anteriormente.

Se puede concluir que el diferente comportamiento observado en las membranas se debe a la restricción de la MIA al paso de iones SO_4^{2-} . Este hecho afecta tanto a la producción de ácidos como a la de base. Así, la desalinización del efluente requiere un tiempo muy superior debido a la presencia de SO_4^{2-} que no son eliminados de dicha corriente.

No obstante, la permselectividad encontrada en estas membranas puede ser útil en ciertas aplicaciones, ya que permite combinar EDMB para la obtención de ácido y base con SED para el fraccionamiento de iones al mismo tiempo y en el mismo módulo de ED.

6.2.4. Desconcentración del efluente salino

Para determinar si la implementación de EDMB es factible para el tratamiento del efluente salino contaminante, existe una normativa al respecto que indica los límites máximos permisibles de concentración de los compuestos presentes en la corriente salina para poder ser descargados al medioambiente, sin que esto suponga un impacto medioambiental. Estos valores se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14: límites permitidos para la descarga del efluente

	Conductividad máxima (mS/cm)	Na_2SO_4 (M)	NaCl (M)
Permisos Área Metropolitana de Barcelona (AMB)	6	0,015	0,071
Permiso industria	13	0,032	0,085

Así, en el caso de EDMB, se requiere poder alcanzar estos niveles de concentración en la corriente salina para poder implementar el pretratamiento en la industria. En la Tabla 15 se muestran las concentraciones de Na_2SO_4 y NaCl en la corriente salina en los experimentos realizados a desalinización total (experimentos 1, 2 y 3).

Tabla 15: concentración de Na_2SO_4 y NaCl en la sal

Experimento	Concentraciones iniciales de ácido y base (M)	Conductividad (mS/cm)	Na_2SO_4 (M)	NaCl (M)
1	0,05	2,38	0,03	0,05
2	0,01	2,46	0,008	0,017
3	0,05	2,89	0,016	0,144

Como se puede observar, los valores finales de concentración obtenidos son inferiores a los límites mostrados en la Tabla 14 excepto en el caso del NaCl en el experimento 3. Se observa que cuanto menor es la concentración inicial de ácido y base, se produce una mayor

desconcentración de la sal pero se obtiene a su vez una menor concentración de ácido y base.

No obstante, con los datos mostrados anteriormente se puede concluir que la tecnología de membranas permite desconcentrar el efluente salino contaminante por debajo de los límites marcados por la normativa, permitiendo su descarga directa en el medio.

6.3. Experimentos de SED

Para los experimentos de SED se utilizó la muestra de tiosulfatos generada en el proceso industrial, con el objetivo de separar sulfatos y tiosulfatos de cloruros, es decir, fraccionar iones para su posterior uso en la etapa de EDMB.

Como se ha comentado anteriormente, en SED el sistema contiene un compartimento de alimentación, salmuera y producto, así como el de electrodo. El objetivo es desconcentrar la corriente de alimentación, concentrando en iones divalentes la corriente de producto, y a su vez concentrar en iones monovalentes la corriente de salmuera.

En los experimentos realizados se estudió el comportamiento con membranas de las dos compañías utilizadas en los experimentos de EDMB. Los ensayos de SED se llevaron a cabo en las mismas condiciones iniciales, utilizando disoluciones de 60 g/L de Cl^- como disoluciones iniciales de salmuera y producto. Cabe destacar que en el caso de las MSAM, debido a que no se disponía de este tipo de membranas de MemBrain, por lo que en ambos experimentos se utilizaron las de PCCell.

6.3.1. Análisis de las tendencias observadas

Los resultados obtenidos para el experimento 8, en el cual se emplearon las membranas de MemBrain, se muestran en la Figura 46:

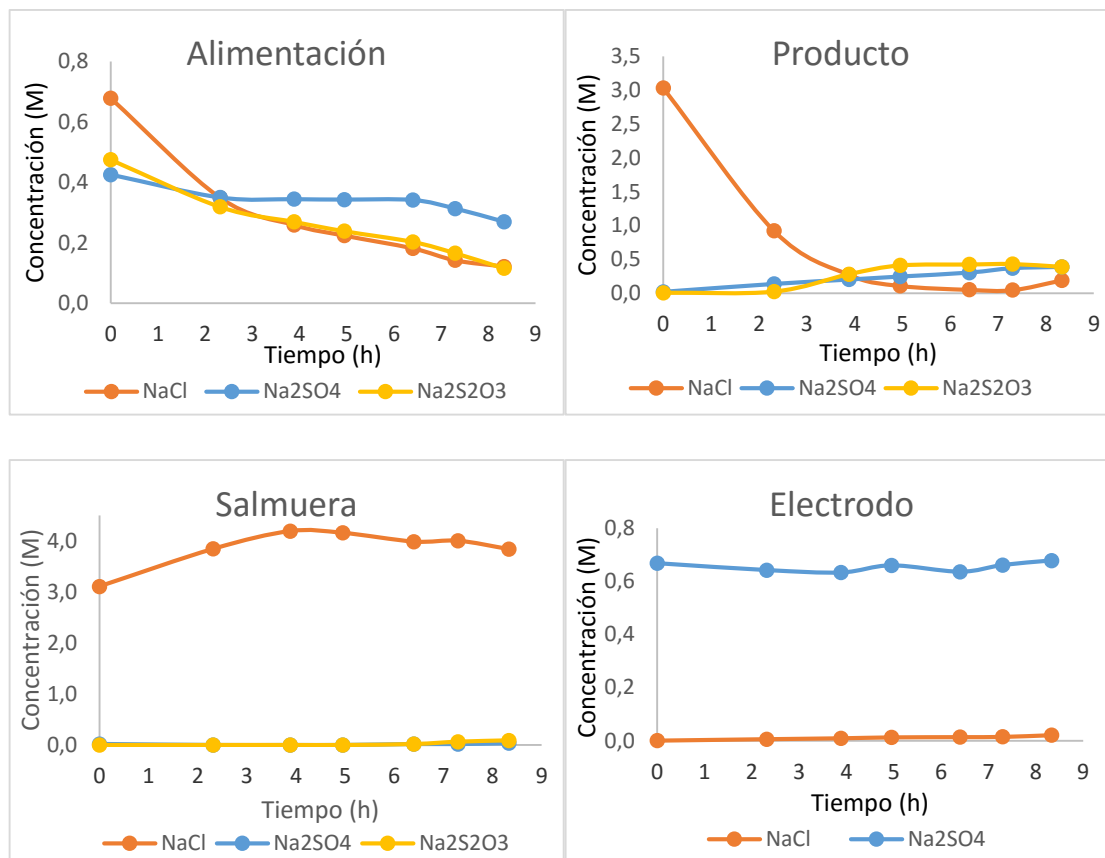


Figura 46: resultados de SED con membranas de MemBrain

La alimentación se desconcentra en iones debido al paso de estos a través de la MIA situada en un lado del compartimento. No obstante, no se observa la misma tendencia en todos los aniones. En el caso del tiosulfato y del cloruro la tendencia es similar. Por el contrario, en el caso del sulfato, se observa una menor disminución de la concentración. Esto se debe a que una parte del tiosulfato presente se convierte en sulfato, con lo que la concentración de este se mantiene prácticamente constante en la mayor parte del experimento.

En el compartimento de producto, se observa una disminución de la concentración en iones Cl⁻ debido al paso a través de la MSAM. Por otro lado, la concentración de iones sulfato y tiosulfato se ve incrementada debido a que la MSAM no permite el paso de estos al compartimento de salmuera.

En el compartimento de salmuera, se observa un incremento de la concentración de iones Cl⁻ dado que estos no pueden atravesar la MIC siguiente, quedando retenidos en este compartimento. No obstante a partir de la hora 4, la concentración de NaCl se mantiene constante debido a que la disolución de salmuera está saturada en NaCl. En este compartimento la concentración de iones divalentes es prácticamente cero. Únicamente se observa un pequeño incremento de la concentración al final del experimento debido a la no idealidad de las membranas.

En el caso del compartimento del electrodo, las concentraciones se mantienen prácticamente constantes durante todo el experimento, análogamente a lo que ocurría en EDMB. En la Figura 47 se muestran los resultados para el experimento 9, en el cual se utilizaron membranas de PCCell.

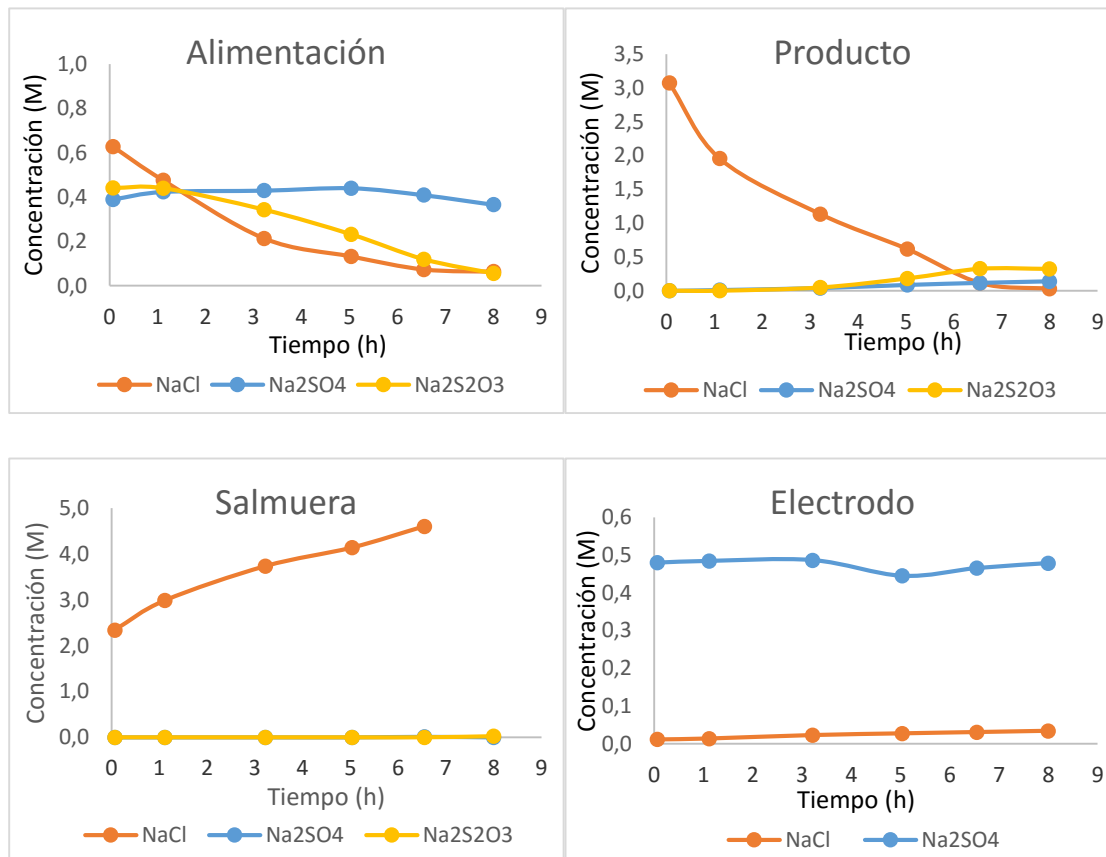


Figura 47: resultados SED con membranas PCCell

En este caso, las tendencias observadas son similares a las comentadas para el experimento anterior en todos los compartimentos.

6.3.2. Comparación de las dos membranas utilizadas

Debido a que las tendencias observadas para ambos experimentos de SED son similares, en este apartado se analizará el grado de separación de iones divalentes y monovalentes en los compartimentos de producto y salmuera respectivamente, lo que indicará qué membrana proporciona unos mejores resultados.

Para cada compartimento, se ha calculado la fracción másica (pureza) para cada anión según la ecuación 4:

$$X_i = \sum_{i=1}^n \frac{c_i}{c_T} \quad \text{Ec. 4}$$

Donde c_i es la concentración del anión i en ppm y c_T es la concentración total de aniones presentes, en ppm.

En la Figura 48 y Figura 49 se observan las purzas obtenida en el producto y en la salmuera para los dos experimentos realizados, respectivamente.

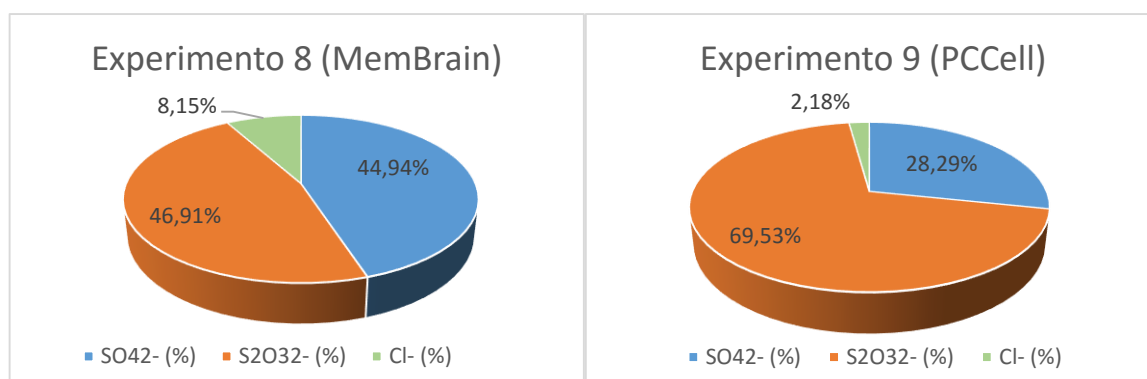


Figura 48: purzas obtenidas en el producto

En el compartimento del producto se produce una mejor separación de iones monovalentes de los divalentes con las membranas de PCCell, alcanzando una pureza de 98% en aniones divalentes. Con las membranas de MemBrain, la pureza alcanzada de SO_4^{2-} y $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ es de 92%.

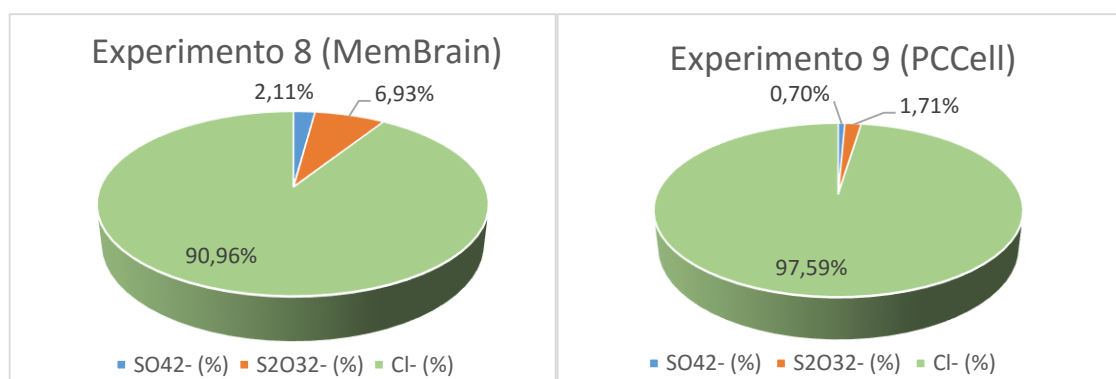


Figura 49: purzas obtenidas en la salmuera

En el compartimento de salmuera, como en el caso anterior, se observa una mejor separación con las membranas de PCCell, ya que la pureza de Cl^- en este compartimento es del 98%. En el caso de las membranas de MemBrain, este valor se sitúa en un 91%. Analizando los resultados obtenidos, se puede concluir que la SED es una técnica adecuada para el

fraccionamiento de iones, en este caso, para la separación de iones monovalentes de divalentes.

6.3.3. Desconcentración del efluente salino

Como en el caso de EDMB, la implementación de la SED se enfoca al tratamiento de efluentes con elevadas concentraciones de ciertos iones. En el caso de la SED, permite además de la desconcentración de iones, la separación de los mismos. Esto genera disoluciones con elevada pureza, siendo atractivas para aplicaciones como EDMB.

Las concentraciones finales alcanzadas en el compartimento de alimentación se muestran en la Tabla 16:

Tabla 16: concentraciones finales en alimentación

	SO_4^{2-} (M)	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (M)	Cl^- (M)
Experimento 8 (MemBrain)	0,27	0,16	0,12
Experimento 9 (PCCell)	0,37	0,056	0,063

Como se observa en la Tabla 16, las membranas de PCCell permiten una mayor desconcentración de iones que las de Membrain.

Con los resultados mostrados anteriormente se puede concluir que la SED es una tecnología adecuada para el fraccionamiento de iones, ya que únicamente el cambio de un tipo de membranas del módulo de ED permite, además de desconcentrar un efluente contaminante, permite obtener disoluciones de pureza superior al 90%, pudiendo ser utilizadas para otras aplicaciones como EDMB. No obstante, cabe destacar que la aplicación de la SED no ha permitido reducir la concentración de los iones presentes en la alimentación por debajo de los límites legales mostrados en la Tabla 14, con lo que se puede concluir que la implementación únicamente de un proceso de SED no es viable para la desconcentración por debajo de los límites legales del efluente contaminante.

6.4. Consumos y rendimientos

Para calcular tanto consumos como rendimientos de cada experimento se han empleado las ecuaciones 5 y 6, respectivamente.

$$\text{consumo} \left[\frac{\text{kWh}}{\text{kg}} \right] = \frac{V I t}{1000 \Delta m} \quad \text{Ec. 5}$$

$$\eta = \frac{F \Delta n}{N I t} \quad \text{Ec. 6}$$

Donde V es el voltaje en voltios, I es la intensidad en amperios, t es el tiempo (en horas en el caso del consumo, y en segundos en el caso del rendimiento), F es el número de Faraday, N es el número de unidades repetitivas en el módulo de ED, y Δm y Δn son la diferencia de masa y moles, respectivamente del compuesto considerado.

En el caso de EDMB se ha considerado como producto el NaOH ya que es el compuesto que tiene un mayor valor comercial. Además es el que se obtiene separado, ya que en los experimentos de EDMB en la corriente de ácido se obtiene una mezcla de HCl y H_2SO_4 , lo que lo hace menos atractivo comercialmente.

En el caso de SED se ha considerado como compuestos de interés el NaCl en el compartimentos de salmuera y el $Na_2S_2O_3$ y Na_2SO_4 del compartimento de producto.

6.4.1. EDMB

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 50 para los consumos y en la Figura 51 para los rendimientos. Cabe destacar que se descartaron las partes finales de los experimentos que se realizaron en más de un día.

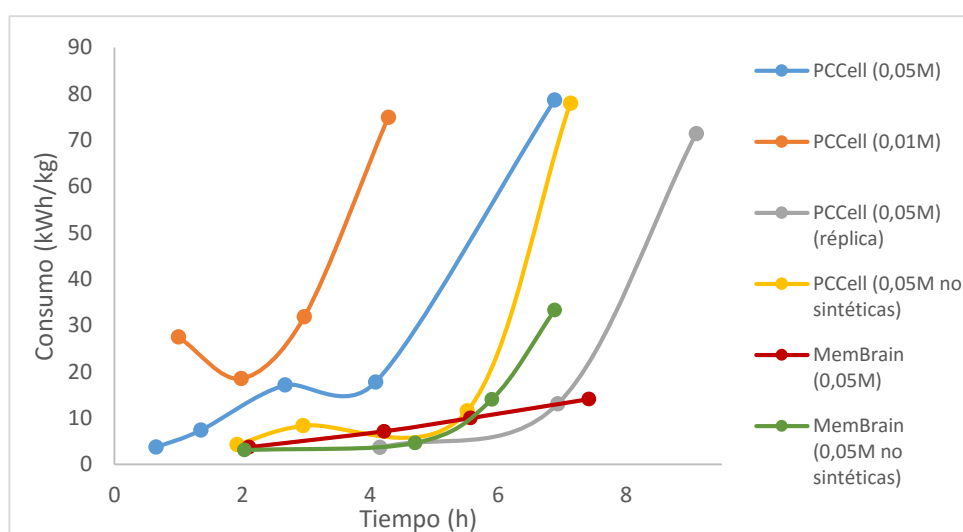


Figura 50: consumos para los experimentos de EDMB

Como se puede observar en la Figura 50, todos los experimentos presentan la misma tendencia, excepto el experimento con la membrana de MemBrain (0,05M). Al principio del experimento el consumo es bajo debido a que la producción de NaOH es elevada. Durante el transcurso del experimento, la producción de NaOH va disminuyendo, incrementándose el consumo. Al final del experimento, el consumo se dispara debido a la poca producción de NaOH con el tiempo.

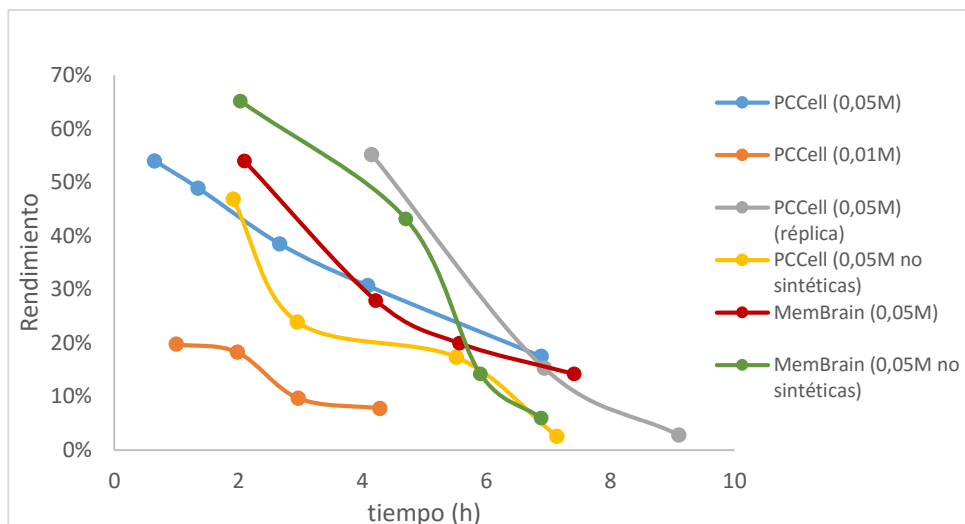


Figura 51: rendimientos obtenidos para los experimentos de EDMB

En la Figura 51 se puede observar que la tendencia del rendimiento obtenida para los experimentos es la inversa de los consumos mostrados anteriormente, ya que como se ha comentado, una mayor producción de NaOH produce un menor consumo, con lo que el rendimiento es superior. Esto ocurre al inicio del experimento. Al final del experimento el rendimiento disminuye enormemente debido a baja producción de NaOH.

Los consumos y rendimientos medios obtenidos en cada experimento se muestran en la Tabla 17.

Tabla 17: consumos y rendimientos medios obtenidos

Experimento	Condiciones	Consumo medio (kWh/kg)	Rendimiento medio (%)
1	PCCell (0,05M)	11,45	43
2	PCCell (0,01M)	25,9	12
3	PCCell (0,05M)	8,3	35
4	PCCell (0,05M no sintéticas)	8,0	29
6	MemBrain (0,05M)	6,9	25
7	MemBrain (0,05M no sintéticas)	7,2	41

En los dos primeros experimentos el consumo medio obtenido es muy superior al obtenido en el resto de experimentos, incluida la réplica del experimento 1, el experimento 3. En el caso del experimento 1 esto se debe a las paradas realizadas, lo que ocasionó la dilución de las muestras, con lo que al empezar el experimento al día siguiente estas contenían una concentración más baja. En cambio, en el caso del experimento 2 el elevado consumo medio

se debe a que la concentración inicial de iones empleada para el experimento es demasiado baja, lo que incrementa el consumo medio debido a la baja producción de base.

En el caso de los experimentos 4 y 7 realizados con las disoluciones iniciales obtenidas en los experimentos anteriores no se aprecia un incremento en los consumos ni un descenso en el rendimiento considerables. Es más, en el caso del experimento 7, el rendimiento se incrementa respecto al del experimento 6, el cual se realizó con disoluciones iniciales sintéticas. Así, se puede concluir que la recirculación de disoluciones no afecta al consumo ni al rendimiento.

Comparando los consumos y rendimientos de los experimentos 3 y 4 (PCCell) con los experimentos 6 y 7 (MemBrain), se observa que las membranas de MemBrain proporcionan un menor consumo, aunque el rendimiento obtenido es similar.

El consumo medio obtenido para los experimentos de EDMB se sitúa en 7,6 kWh/kg. Este valor se ha comparado con los encontrados en diferente bibliografía referente a estudios de EDMB. Lara [3] obtuvo un consumo medio de entre 5 y 7 kWh/kg. Por su parte Wang et al. [6] consiguieron unos consumos entre 3 y 8 kWh/kg en todos los experimentos realizados. En este caso, el consumo obtenido se sitúa en un valor similar al obtenido en otros estudios.

6.4.2. SED

El cálculo del consumo y el rendimiento de los experimentos de SED se han realizado con las ecuaciones 4 y 5. El cálculo se ha referido al producto deseado en los compartimentos de producto y salmuera. En el caso del producto, se ha considerado el Na_2SO_4 y el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, y en el caso de la salmuera se ha considerado el NaCl .

En la Figura 52 y en la Figura 53 se muestran los resultados de consumos y rendimientos, respectivamente para los experimentos de SED.

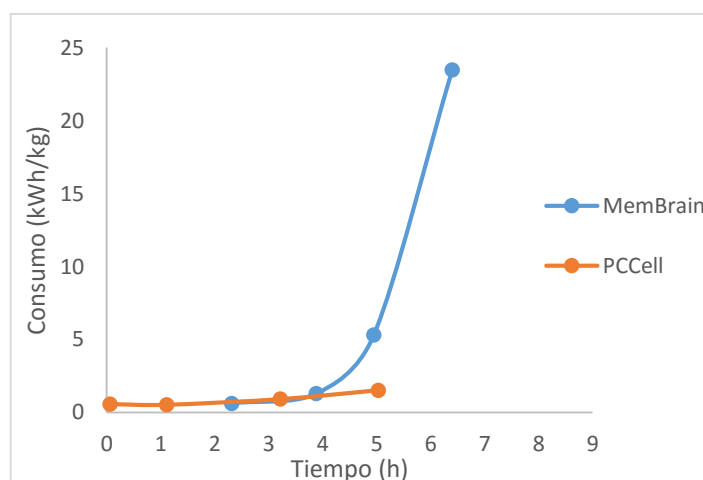


Figura 52: consumo experimentos de SED

Análogamente a lo que sucedía en EDMB, el consumo inicialmente es bajo debido a que hay una gran cantidad de iones en la alimentación que son traspasados a los compartimentos de salmuera y producto, con lo que la producción es alta. A medida que avanza el experimento, la corriente de alimentación se empobrece en los iones a separar, lo que disminuye la producción, lo que hace incrementar el rendimiento.

En la Figura 52 se observa claramente que en caso de las membranas de PCCell no se obtiene un incremento drástico del consumo. No obstante, en ambas membranas se observa la misma tendencia, pero en el caso de la membrana de PCCell debido a que el experimento se realizó en menos tiempo, no se llega a una producción tan baja que dispare el consumo.

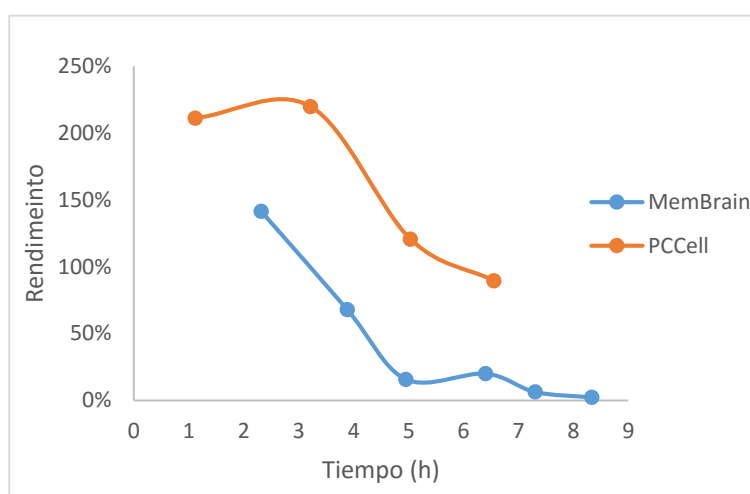


Figura 53: rendimiento experimentos de SED

En lo referente al rendimiento, se observa un descenso considerable con el tiempo en ambos experimentos. Cabe destacar que se han obtenido rendimientos superiores al 100% en ambos experimentos. Esto se debe a que ha tiempos bajos, la producción (Δn) fue muy alta debido al elevado transporte de iones, con lo que se obtienen rendimientos superiores al 100%.

Tabla 18: consumo medio de cada experimento y global

	Consumo medio (kWh/kg)	Consumo medio total (kWh/kg)	Rendimiento medio total (%)
Experimento 8 (MemBrain)	7,45	7,5	42
Experimento 9 (PCCell)	0,9		

Debido a que en el experimento 9 se ha obtenido un consumo demasiado bajo y un rendimiento superior al 100%, se ha escogido como consumo y rendimiento medio para SED el obtenido en el experimento 8. Así, el consumo medio obtenido para SED es similar al obtenido para EDMB (7,6 kWh/kg).

7. Análisis económico del proyecto

Para determinar el coste total del proyecto, en este apartado se han detallado los costes de materiales, de equipos, de reactivos, de suministros así como los costes de personal requeridos para la realización de este proyecto.

7.1. Costes de material

En este apartado se detallan los costes de materiales requeridos para la realización del proyecto. Debido a que en algunos casos se ha utilizado material de diferentes medidas (matraces, vasos de precipitados, entre otros) con diferentes precios, en la Tabla 19 como coste unitario se ha escogido el coste medio del material para las diferentes medidas.

Tabla 19: coste de material

Material	Cantidad	Coste unitario (€/unid.)	Coste (€)
Matraces	50	17,54	877,00
Erlenmeyer	10	2,58	25,80
Bureta	1	172,55	172,55
Vasos de precipitados	10	7,06	70,60
Pipetas	5	132,50	662,50
Micropipetas	1	180,00	180,00
Recipientes de plástico	300	1,57	471,00
Filtros	50	0,5	25,00
Viales de cromatografía	400	0,75	300
Otro material	-	-	40,68
Subtotal			2825,13

7.2. Costes de equipos

Para determinar el coste asociado de los equipos utilizados en este proyecto, se ha calculado la amortización de los mismos mediante la ecuación 6:

$$\text{Amortización (€)} = \frac{\text{Coste del equipo (€)}}{\text{Vida útil (años)}} \cdot \text{Tiempo de uso (años)} \quad \text{Ec. 6}$$

En el cálculo del coste de equipos se han considerado los equipos de EDMB, de SED, así como aquellos equipos externos necesarios para la realización del proyecto. Quedan

excluidos equipos como balanzas, la campana, la estufa, y equipos similares ya que se han considerado ya amortizados. En el caso de equipos utilizados de forma puntual (espectrofotómetro de absorción atómica), se ha considerado únicamente el coste de alquiler del mismo. El coste detallado de cada equipo se muestra en la Tabla 20:

Tabla 20: coste de equipos

Equipo	Coste (€)	Vida útil (años)	Tiempo de uso (años)	Amortización (€)
Equipo de EDMB/SED				
Módulo de ED (PCCell®)	1950,00	10	0,25	48,75
MIC	14,40	1	0,25	3,60
MIC final	19,25	1	0,25	4,81
MIA	14,40	1	0,25	3,60
MB	72,60	1	0,25	18,15
MSAM	21,52	1	0,25	5,38
Espaciadores	14,00	0,5	0,25	7,00
Membranas MemBrain®	-	-	0,25	-
Depósitos	215,00	20	0,25	2,69
Filtros 5 µm	56,00	0,1	0,25	140,00
Fuente de alimentación	6910,00	5	0,25	345,50
Unidad de control (incluyendo el software)	16280,00	10	0,25	407,00
Equipo de análisis				
Cromatógrafo	26000,00	10	0,25	650,00
Valorador automático	20000,00	10	0,01	20,00
	Coste alquiler (€/h)		Tiempo uso (h)	Coste (€)
Espectrofotómetro de absorción atómica	30		1	30
	Subtotal			1685,98

7.3. Coste de reactivos

Para determinar los costes de reactivo se han considerado todos los reactivos utilizados en el proyecto, así como la cantidad utilizada de cada uno. En la Tabla 21 se muestra el coste de cada reactivo. Como precio unitario para el cálculo del coste total se ha considerado el precio por kg en el caso de sólidos y por litro en el caso de líquidos.

Tabla 21: coste de reactivos

Compuesto	Cantidad	Precio unitario (€/und.)	Coste (€)
NaCl	0,200 kg	19,28	3,86
Na ₂ SO ₄	0,240 kg	30,33	7,28
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	0,020 kg	27,68	0,54
KI	0,01 kg	655,90	6,56
KIO ₃	0,005 kg	787,30	3,94
Bicarbonato de sodio (NaHCO ₃)	0,001 kg	14,94	0,02
Carbonato de sodio (Na ₂ CO ₃)	0,004 kg	19,89	0,08
Carbón activo	0,250 kg	80	20
NaOH (4 M)	0,105 L	36,93	3,88
HCl (37% w/w)	0,050 L	18,73	0,94
EDTA	0,02 L	22,02	0,45
AgNO ₃	0,015 L	55,68	0,84
Ácido metanosulfónico	0,020 L	107,2	2,15
Ácido acético (96% w/w)	0,010 L	24,86	0,25
Agua desionizada	250 L	0,5	125
Agua MiliQ	150 L	1	150
Subtotal			325,79

7.4. Costes de suministros

En el caso del coste de suministros solo se ha considerado el consumo de agua corriente. En este caso no se ha considerado el coste del consumo de electricidad del módulo para los experimentos de EDMB/SED ya que este es despreciable frente al resto de costes mostrados en este apartado. Así, el coste asociado a los suministros se muestra en la Tabla 22:

Tabla 22: coste de suministros

Suministro	Coste (€)
Agua y electricidad	800
Subtotal	800

7.5. Costes de personal

En lo referente a los costes de personal, se han analizado las tareas realizadas en el proyecto, el tiempo necesario para cada una y con el coste por hora del personal requerido se ha determinado el coste de personal. El detalle se muestra en la Tabla 23:

Tabla 23: costes de personal

Tarea	Tiempo (h)	Coste por hora (€/h)	Coste (€)
Lectura bibliográfica	150	15	2250
Planificación	20	15	300
Realización de experimentos	220	15	3300
Análisis de muestras y tratamiento de resultados	350	15	5250
Elaboración de la memoria	100	15	1500
Dirección y supervisión del proyecto	50	50	2500
Subtotal			15100

7.6. Coste del proyecto

A modo de resumen, en la Tabla 24 se muestran los costes detallados en los apartados anteriores. La suma de todos ellos permite calcular el coste del proyecto. Al valor obtenido se le ha sumado el IVA del 21% para obtener el coste real del proyecto.

Tabla 24: costes totales asociados al proyecto

Coste material	2826 €
Coste de equipos	1686 €
Coste de reactivos	326 €
Coste de suministros	800 €
Coste de personal	15100 €
Coste total	20738 €
Coste del proyecto (con IVA)	25093 €

El coste total del proyecto es de 25.000 €.

8. Planificación del proyecto

En este apartado se detallará la planificación del proyecto que se realizó al principio del mismo. Para ello se utilizará un diagrama de Gantt, el cual muestra las actividades realizadas y su duración con el tiempo (Figura 54).

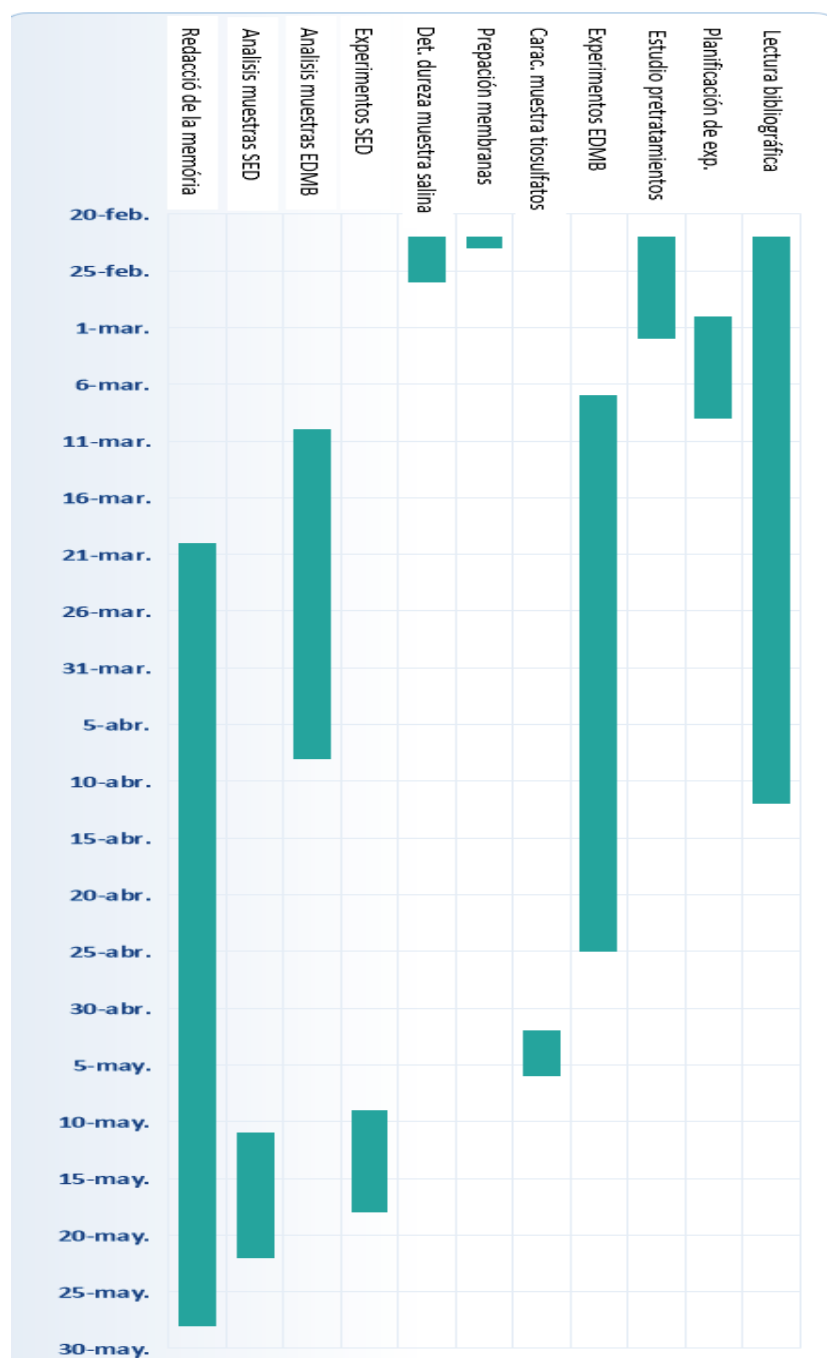


Figura 54: planificación temporal del proyecto

9. Análisis del impacto ambiental y buenas prácticas de laboratorio





En este apartado se indican los impactos ambientales generados en este proyecto, así como la gestión de los residuos. Por otro lado, se expondrán los impactos medioambientales producidos en el caso que el sistema estudiado en este proyecto se implementase en la industria.

9.1. Gestión de los residuos generados

En este proyecto se han generado residuos con efectos adversos en el medioambiente. Por lo tanto, estos residuos se han almacenado en depósitos adecuados según el tipo de compuesto contaminante para su posterior tratamiento. Para ello se han seguido los criterios establecidos por la NTP 480 [34], la cual ofrece una guía de buenas prácticas para gestión de los residuos generados en universidades y centros de investigación.

En la Tabla 25 se resumen los principales contaminantes generados en este proyecto:

Tabla 25: residuos generados en la realización del proyecto

Compuesto	Origen	Peligro	Depósito almacenamiento
AgNO₃	Volumetría de Cl ⁻		Disoluciones inorgánicas con metales pesados
NaOH	Experimentos de EDMB		Ácido - base
HCl H₂SO₄	Experimentos de EDMB		Ácido - base
EDTA	Volumetría Ca ²⁺ y Mg ²⁺		Ácido - base
Na₂SO₄	Experimentos de EDMB y SED		Disoluciones neutras inorgánicas
Na₂S₂O₃	Experimentos de SED y yodometría		Disoluciones neutras inorgánicas
NaCl	Experimentos EDMB y SED		Disoluciones neutras inorgánicas
I⁻/IO₃⁻	Yodometría		Disoluciones neutras inorgánicas
Carbón activo	Pretratamientos		Sólidos orgánicos

Los residuos indicados anteriormente fueron depositados en garrafas de 25 L para su almacenaje y su posterior tratamiento. Por otro lado, durante la realización de este proyecto, se han generado otro tipo de residuos, como papel, guantes, vidrio, entre otros. Estos residuos han sido depositados en bidones azules especiales dependiendo del tipo de residuo para su reciclado.

9.2. Impacto por emisiones

Debido a que la generación de residuos durante los experimentos tanto de EDMB como de SED ha sido limitada, ya que las disoluciones obtenidas se han reutilizado en el mismo proceso, se ha determinado como el impacto medioambiental más importante las emisiones de CO₂ a la atmósfera generadas en la producción de la electricidad requerida en los experimentos realizados. Para ello se han utilizado los consumos medios obtenidos tanto para EDMB como para SED mostrados anteriormente multiplicados por la producción media de los experimentos realizados.

Mediante la ecuación 4 mostrada anteriormente, se puede determinar el consumo medio del módulo en los experimentos de EDMB y SED, calculado en kWh. Así se obtiene que el consumo medio de todos los experimentos realizados de 0,105 kWh.

A partir de los datos proporcionados por la organización WWF [35], las emisiones de CO₂ por kWh producido en España son de 0,269 g CO₂/kWh. Con los datos mostrados anteriormente, se obtienen unas emisiones de 28,423 g de CO₂. Si comparamos este valor con las emisiones asociadas a la producción de energía en España proporcionados por REE en 2015 [36], estas fueron de 75 millones de toneladas de CO₂, con lo que se puede decir que las emisiones generadas debido al consumo de electricidad en este proyecto son despreciables. Por lo tanto, se puede decir que no se ha producido ningún impacto por emisiones en la realización de este proyecto.

9.3. Impacto a escala industrial

Los procesos estudiados en este proyecto se incluyen dentro de las tecnologías limpias, conocidos como *green chemistry*. Su implementación permite el tratamiento de residuos contaminantes y obtención de productos valiosos, es decir, son procesos basados en la economía circular [1], [2]. Así, la implementación de EDMB y SED a escala industrial reduce los impactos medioambientales generados por la industria.

Como se ha comentado anteriormente, el único impacto medioambiental producido por la implementación de esta tecnología son las emisiones asociadas a la producción de la energía requerida para la EDMB y la SED. No obstante, el crecimiento de las tecnologías limpias de

generación de electricidad (eólica, fotovoltaica, solar térmica) permitirá reducir las emisiones de CO₂, minimizando el impacto ambiental de esta tecnología.

Por último, la obtención de ácidos y bases permite reutilizarlos en el mismo proceso, reduciendo así el consumo de estos compuestos. Esto se traduce también en una reducción de los impactos ambientales asociados a la producción de ácidos y bases.

En conclusión, la tecnología de membranas empleada en los procesos de EDMB y SED se está desarrollando como una alternativa a los tradicionales sistemas de tratamiento de efluentes contaminantes, reduciendo el impacto medioambiental de las industrias en las cuales se implementase esta tecnología.

Conclusiones

Después de analizar los resultados obtenidos en los experimentos de EDMB y SED, se puede concluir que las dos tecnologías estudiadas en este proyecto permiten la desconcentración de un efluente contaminante, permitiendo además la obtención de compuestos valiosos generados en el mismo proceso de tratamiento.

En el caso de los experimentos de EDMB, se propusieron 3 objetivos. Determinar las mejores concentraciones iniciales de ácido y base que proporcionasen unos mejores resultados, estudiar el efecto de reutilizar una parte de las disoluciones obtenidas en el mismo proceso de un experimento anterior y por último estudiar el comportamiento de dos membranas diferentes.

Después de analizar los resultados obtenidos se puede concluir que la mejor concentración inicial de las analizadas es 0,05 M tanto para HCl como para NaOH. No obstante, se ha observado que a menor concentración inicial del ácido y la base, el porcentaje de desconcentración de la sal es mayor, pero la concentración de ácido y base alcanzadas al final del experimento son menores.

Por otro lado, se ha observado la factibilidad de emplear las disoluciones generadas en el módulo en experimentos posteriores. Según los resultados obtenidos, este hecho no afecta al proceso. No obstante, la presencia de ácido sulfúrico en la disolución de ácido generado en el propio módulo de ED se ha visto que puede afectar al sistema, en especial a la concentración máxima de HCl y NaOH alcanzada.

Por último, después de utilizar dos membranas diferentes (PCCell y MemBrain), se puede concluir que para EDMB las membranas de PCCell proporcionan unos mejores resultados, ya que se obtiene una mayor concentración de ácido y base y una menor concentración en la sal, sobretodos de Na_2SO_4 . Las concentraciones máximas alcanzadas fueron de 1,84 M, 1,63 M y 1,54 M para el NaOH, el HCl y el H_2SO_4 respectivamente.

Por último, se han comparado los valores de concentración en la sal en los experimentos realizados a desalinización total (1, 2 y 3), con los límites permitidos por la legislación. Se puede concluir que la EDMB es factible para alcanzar concentraciones inferiores a las que marca la legislación, permitiendo la descarga del efluente al medio.

En el caso de las SED, el objetivo ha sido comparar el funcionamiento de las dos membranas utilizadas en este proyecto. Analizando los resultados, se puede concluir que las membranas de PCCell producen una mejor separación. No obstante, las purezas obtenidas con ambas membranas están por encima del 90%.

Con ambas tecnologías (EDMB y SED), los consumos obtenidos son similares, con un valor medio de 7,5 kWh/kg. En el caso del rendimiento, en SED se ha obtenido un valor superior al obtenido en EDMB (45% y 33% respectivamente).

Por otro lado, se ha corroborado la eficacia de los pretratamientos implementados en este proyecto. Así, el tratamiento de las muestras con carbón activo y con una columna de intercambio iónico con Purolite S940 permite reducir el contenido de Ca^{2+} y Mg^{2+} por debajo de 5 ppm.

Para la determinación de tiosulfatos, se ha corroborado la validez de los métodos volumétricos empleados. No obstante, en el caso de la determinación de tiosulfatos por yodometría, este método no se ha podido automatizar para el análisis de las muestras, siendo necesario determinar la concentración por cromatografía.

Propuesta de continuidad

A continuación se indican algunas propuestas para futuros proyectos en el ámbito de la EDMB y la SED:

- Estudio del efecto del voltaje y de la intensidad en el proceso de EDMB y SED, con el objetivo de optimizar las condiciones de trabajo que proporcionen una mejor eliminación de iones de la corriente contaminante y menores consumos, y buscando reducir el tiempo de tratamiento del efluente contaminante hasta los límites requeridos.
- Utilización de las disoluciones obtenidas en la SED para la muestra real de tiosulfatos en EDMB, y analizar la pureza obtenida en las disoluciones finales de ácido y base.
- Realizar un estudio de la implementación del sistema de EDMB y SED a gran escala. Esto requeriría el escalado del sistema para tratar el caudal generado por la industria.
- Estudiar el proceso en otro modo de operación como el continuo.
- Estudio del efecto de recircular diversas veces una parte de las disoluciones obtenidas en el módulo en experimentos posteriores. El objetivo sería analizar si la reutilización de las disoluciones obtenidas es factible durante muchos ciclos, o por el contrario, la acumulación de iones sulfato en la disolución de ácido limita su reutilización.

Agradecimientos

Este estudio ha sido parcialmente financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (Waste2Product CTM2014-573302-R) y el “Govern de Catalunya” (SGR2014-50-SETRI). Dar las gracias a la empresa encargada de la producción de tintes y colorantes, por proporcionarnos las muestras para la realización de este proyecto.

Quiero dar las gracias al director del proyecto, el doctor José Luís Cortina, por la oportunidad de haber podido realizar este proyecto como trabajo de fin de máster, por liderar este proyecto con sus indicaciones y aportar sus conocimientos en los momentos en los que se presentaron problemas.

También quería agradecer especialmente a Mònica Reig, tutora de este proyecto, por su implicación en el mismo y por aportar sus conocimientos a la hora de resolver los problemas que han aparecido a lo largo del proyecto, ya que sin su colaboración los objetivos propuestos en este proyecto no habrían sido alcanzados. Además quería agradecer el tiempo empleado en explicaciones sobre el funcionamiento de los equipos utilizados y su disponibilidad para la resolución de mis dudas en cualquier momento.

Por último, agradecer a todos los compañeros del laboratorio del departamento de ingeniería química de la ETSEIB.

Bibliografía

- [1] European Comission, "Moving towards circular economy, Circ. Econ. Strat. Roadmap." European Comission, pp. 1–9, 2015.
- [2] SPIRE and PNO Consultants, "Sustainable Process Industry through Resource and Energy efficiency, Roadmap." SPIRE, pp. 1–104, 2013.
- [3] A. Lara, "Valorización de salmueras de la industria química mediante la integración de procesos de separación y concentración por electrodiálisis con membranas de intercambio iónico." Barcelona, pp. 1–95, 2015.
- [4] W. L. Ang, A. W. Mohammad, N. Hilal, and C. P. Leo, "A review on the applicability of integrated/hybrid membrane processes in water treatment and desalination plants," *Desalination*, vol. 363, pp. 2–18, 2015.
- [5] V. S. Frenkel, D. Ph, and D. Wre, "Seawater Desalination : Trends and Technologies," in *Desalination, Trends and Technologies*, M. Schorr, Ed. 2011, p. 334.
- [6] M. Wang, K. Wang, Y. Jia, and Q. Ren, "The reclamation of brine generated from desalination process by bipolar membrane electrodialysis," *J. Memb. Sci.*, vol. 452, pp. 54–61, 2014.
- [7] M. Reig, S. Casas, O. Gibert, C. Valderrama, and J. L. Cortina, "Integration of nanofiltration and bipolar electrodialysis for valorization of seawater desalination brines: Production of drinking and waste water treatment chemicals," *Desalination*, vol. 382, pp. 13–20, 2016.
- [8] K. Ghyselbrecht, A. Silva, B. Van der Bruggen, K. Boussu, B. Meesschaert, and L. Pinoy, "Desalination feasibility study of an industrial NaCl stream by bipolar membrane electrodialysis," *J. Environ. Manage.*, vol. 140, pp. 69–75, 2014.
- [9] T. Xu, "Ion exchange membranes: State of their development and perspective," *J. Memb. Sci.*, vol. 263, no. 1–2, pp. 1–29, 2005.
- [10] H. Strathmann, "Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications," *Desalination*, vol. 264, no. 3, pp. 268–288, 2010.
- [11] P. Schweitzer, *Handbook of separation techniques for chemical engineers*, Third edit. McGraw-Hill, 1997.
- [12] H. Strathmann, "Bipolar membranes and membrane processes," *Membrane separations*. Academic Press, Twente, The netherlands, pp. 1667–1676, 2000.
- [13] J. X. Zhuang, Q. Chen, S. Wang, W. M. Zhang, W. G. Song, L. J. Wan, K. S. Ma, and C. N. Zhang, "Zero discharge process for foil industry waste acid reclamation: Coupling of diffusion dialysis and electrodialysis with bipolar membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 432, pp. 90–96, 2013.
- [14] V. S. Fenkel, "Electrodialysis Technology - Theory and Applications," in *Desalination, Trends and Technologies*, M. Schorr, Ed. 2011, pp. 1–12.

- [15] A. Hernández, *Microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa*. 1990.
- [16] B. Journal, T. Scarazzato, D. C. Buzzi, A. M. Bernardes, and D. C. R. Espinosa, "CURRENT-VOLTAGE CURVES FOR TREATING EFFLUENT CONTAINING HEDP: DETERMINATION OF THE LIMITING CURRENT," vol. 32, no. 04, pp. 831–836, 2015.
- [17] American Water Works Association, *Electrodialysis and Electrodialysis Reversal*. American Water Works Association, 1999.
- [18] D. Autores, *Advances in membrane technology for water treatment*. Angelo Basile, Alfredo Cassano, Navin K Rastogi, 2015.
- [19] J. Hernández, "Interacciones iónicas - moleculares." [Online]. Available: <https://sites.google.com/site/261lassolucionessalinas/revision/ecularesnlaces-intermole>. [Accessed: 05-Mar-2016].
- [20] P. Altmeier, "Electrodialysis Cell Unit: PCCell ED 64-4 Users Guide," PCCell GmbH, 2015.
- [21] Y. Zhang, S. Paepen, L. Pinoy, B. Meesschaert, and B. Van Der Bruggen, "Selectrodialysis: Fractionation of divalent ions from monovalent ions in a novel electrodialysis stack," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 88, pp. 191–201, 2012.
- [22] I. V. P. Ahmadiannamini, X. Li, W. Goyens, B. Meesschaert, "Multilayered PEC nanofiltration membranes based on SPEEK/PDDA for anion separation," *Membr. Sci.*, vol. 360, pp. 250–258, 2010.
- [23] M. N. B. Van der Bruggen, M. Mänttari, "Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: A review," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 63, pp. 251–263, 2008.
- [24] H. R. B. C. Umpuch, S. Galier, S. Kanchanatawee, "Nanofiltration as a purification step in production process of organic acids: Selectivity improvement by addition of an inorganic salt," *Process Biochem.*, vol. 45, pp. 1763–1768, 2010.
- [25] Y. Li, S. Shi, H. Cao, X. Wu, Z. Zhao, and L. Wang, "Bipolar membrane electrodialysis for generation of hydrochloric acid and ammonia from simulated ammonium chloride wastewater," *Water Res.*, vol. 89, pp. 201–209, 2016.
- [26] C. Li, G. Wang, H. Feng, T. He, Y. Wang, and T. Xu, "Cleaner production of Niacin using bipolar membranes electrodialysis (BMED)," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 1, pp. 1–5, 2015.
- [27] S. Xue, C. Wu, Y. Wu, J. Chen, and Z. Li, "Bipolar membrane electrodialysis for treatment of sodium acetate waste residue," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 154, pp. 193–203, 2015.
- [28] X. Liu, Q. Li, C. Jiang, X. Lin, and T. Xu, "Bipolar membrane electrodialysis in aqua – ethanol medium : Production of salicylic acid," *J. Memb. Sci.*, vol. 482, pp. 76–82, 2015.
- [29] L. Fu, X. Gao, Y. Yang, F. Aiyong, H. Hao, and C. Gao, "Preparation of succinic acid using bipolar membrane electrodialysis," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 127, pp. 212–218, 2014.

- [30] W. E. Federation, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater Part 1000 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater," 1999.
- [31] T. Hadeishi and R. McLaughlin, "Atomic absorption spectrometry," *R. Soc. Chem.*, pp. 1–4, 1978.
- [32] M. Badruzzaman, J. Oppenheimer, S. Adham, and M. Kumar, "Innovative beneficial reuse of reverse osmosis concentrate using bipolar membrane electrodialysis and electrochlorination processes," vol. 326, pp. 392–399, 2009.
- [33] D. LIDE, G. BAYSINGER, R. GOLDBERG, H. KEHIAIAN, K. KUCHITSU, G. ROSENBLATT, and D. ROTH, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. London: CRC Press LLC, 2003.
- [34] F. T. Aijón and X. G. Solá, "NTP 480 : La gestión de los residuos peligrosos en los laboratorios universitarios y de investigación." INSHT, pp. 1–8, 2006.
- [35] World Wildlife Fund for Nature (WWF), "Observatorio de la Electricidad: noviembre 2015," 2015. [Online]. Available: http://awsassets.wwf.es/downloads/oe_nov_2015.pdf. [Accessed: 27-May-2016].
- [36] Red Electrica Española (REE), "El sistema eléctrico español: avance del 2015," 2015. .

